

DIALOG(R)File 347:JAPI0
(c) 2003 JPO & JAPI0. All rts. reserv.

05727652

PATTERN FORMING METHOD

PUB. NO.: 10-010752 [JP 10010752 A]
PUBLISHED: January 16, 1998 (19980116)
INVENTOR(s): SHINODA NAOMI
GOKOCHI TORU
ASAKAWA KOUJI
NAKASE MAKOTO
APPLICANT(s): TOSHIBA CORP [000307] (A Japanese Company or Corporation), JP
(Japan)
APPL. NO.: 08-167810 [JP 96167810]
FILED: June 27, 1996 (19960627)
INTL CLASS: [6] G03F-007/36; G03F-007/038; G03F-007/039; G03F-007/38;
H01L-021/027
JAPI0 CLASS: 29.1 (PRECISION INSTRUMENTS -- Photography & Cinematography);
42.2 (ELECTRONICS -- Solid State Components)
JAPI0 KEYWORD: R002 (LASERS); R003 (ELECTRON BEAM); R004 (PLASMA); R044
(CHEMISTRY -- Photosensitive Resins); R095 (ELECTRONIC
MATERIALS -- Semiconductor Mixed Crystals); R115 (X-RAY
APPLICATIONS); R124 (CHEMISTRY -- Epoxy Resins)

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve a resolution and to enable dry development by exposing a resist film containing an aliphatic compound for a pattern, sililating and developing with O(sub 2) plasma.

SOLUTION: A resist film comprising a photosensitive composition containing an aliphatic compound, especially compound having a terpenoid skelton or alicyclic skelton is formed on a substrate and exposed for patterning. Then the resist film is subjected to sililation to make difference of the silicon density between in the exposed part and in the nonexposed part. The film is subjected to dry development by oxygen plasma etching to selectively remove the area having low silicon density. As for the compound having a terpenoid skelton, hydrocarbons having a C(sub 5)H(sub 8) structure as the basic composition almost according to the isoprene law can be used, or oxygen-containing compounds derived from these hydrocarbons, compounds having different unsaturation degrees or derivs. of these compounds can be used. As for the alicyclic skelton, any monocyclic or polycyclic skeltons may be used.

?

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011717857

WPI Acc No: 1998-134767/199813

XRAM Acc No: C98-044399

XRPX Acc No: N98-106591

Pattern formation giving fine patterns with good accuracy for ULSI -
including application of silylation treatment to pattern-exposed resist
film, then dry development process

Patent Assignee: TOSHIBA KK (TOKE)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 10010752	A	19980116	JP 96167810	A	19960627	199813 B

Priority Applications (No Type Date): JP 96167810 A 19960627

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 10010752	A		26	G03F-007/36	

Abstract (Basic): JP 10010752 A

Pattern formation comprises: (a) forming a resist film consisting of an aliphatic cpd.-contg. photosensitive compsn. on a substrate; (b) applying pattern exposure to the resist film; (c) applying silylation treatment to the pattern-exposed resist film; and (d) applying dry development to the silyated resist film.

USE - Pattern is formed by dry development including oxygen plasma etching without using a developing soln. in lithography in semiconductor prodn. processes.

ADVANTAGE - The use of the specific photosensitive compsn. provides silylation at lower temps. and in a short period of time to the pattern-exposed resist film. The result prevents pattern flowing. The fine pattern formed has less variation in line width at high resolution and good accuracy. Entire drying in semiconductor prodn. processes is obtained resulting in highly integrated semiconductor integrated circuits.

Dwg. 0/0

Title Terms: PATTERN; FORMATION; FINE; PATTERN; ACCURACY; APPLY; SILYLATED;
TREAT; PATTERN; EXPOSE; RESIST; FILM; DRY; DEVELOP; PROCESS

Index Terms/Additional Words: OXYGEN; PLASMA; ETCHING; SEMICONDUCTOR

Derwent Class: G06; L03; P84; U11

International Patent Class (Main): G03F-007/36

International Patent Class (Additional): G03F-007/038; G03F-007/039;
G03F-007/38; H01L-021/027

File Segment: CPI; EPI; EngPI

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-10752

(43)公開日 平成10年(1998)1月16日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/36		G 0 3 F	7/36
	7/038	5 0 5		7/038
	7/039	5 0 1		7/039
	7/38	5 1 2		7/38
H 0 1 L	21/027		H 0 1 L	21/30
				5 0 2 R
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 26 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号	特願平8-167810	(71)出願人	000003078 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(22)出願日	平成8年(1996)6月27日	(72)発明者	信田 直美 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株 式会社東芝研究開発センター内
		(72)発明者	後河内 透 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株 式会社東芝研究開発センター内
		(72)発明者	浅川 鋼児 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株 式会社東芝研究開発センター内
		(74)代理人	弁理士 鈴江 武彦 (外6名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 パターン形成方法

(57)【要約】

【課題】 高密度の半導体素子の微細加工に適し、解像力に優れ、かつ、微細加工プロセスの全ドライ化を実現する酸素プラズマによって現像可能なレジストパターン形成方法を提供する。

【解決手段】 脂肪族化合物を含有する感光性組成物からなるレジスト膜を基板上に形成する工程と、前記レジスト膜に対してパターン露光を施す工程と、前記パターン露光後のレジスト膜にシリル化処理を施す工程と、前記シリル化処理が施されたレジスト膜にドライ現像を行なう工程を具備する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 脂肪族化合物を含有する感光性組成物からなるレジスト膜を基板上に形成する工程と、
前記レジスト膜に対してパターン露光を施す工程と、
前記パターン露光後のレジスト膜にシリル化処理を施す工程と、
前記シリル化処理が施されたレジスト膜にドライ現像を行なう工程とを具備するパターン形成方法。

【請求項2】 テルペノイド骨格を有する化合物を含有する感光性組成物からなるレジスト膜を、基板上に形成する工程と、
前記レジスト膜に対してパターン露光を施す工程と、
前記パターン露光後のレジスト膜にシリル化処理を施す工程と、
前記シリル化処理が施されたレジスト膜にドライ現像を行なう工程とを具備するパターン形成方法。

【請求項3】 脂環式骨格を有する化合物を含有する感光性組成物からなるレジスト膜を、基板上に形成する工程と、
前記レジスト膜に対してパターン露光を施す工程と、
前記パターン露光後のレジスト膜にシリル化処理を施す工程と前記シリル化処理が施されたレジスト膜にドライ現像を行なう工程とを具備するパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レジストパターンの形成方法に係り、特に、半導体製造プロセスのリソグラフィにおいて現像液を用いることなく、酸素プラズマエッチング等によるドライ現像によってパターンを形成する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】レジストパターンを形成するに当たっては、従来より、有機溶剤などを現像液として用いたウェット現像と呼ばれる方法が採用されている。現像液を用いてレジスト膜を現像する場合には、現像時にレジスト膜の膨潤や収縮が生じるため、解像力の低下や微細パターンの寸法を制御することが困難となり、結果として、歩留まりや信頼性が低下してしまう。そこで、現像時に膨潤現像のない、ドライ現像の可能なレジスト材料に対する要望が高まりつつある。一方、半導体プロセスの面から見ても、CVDやエッチングにおいてはプラズマを用いたドライプロセスが確立されているので、製造プロセス全体にわたってドライ化を確立する点からも、ドライ現像レジストプロセスが望まれている。

【0003】また、大集積回路の高集積化には回路パターンの微細化を欠くことができず、このためには、まず露光装置の解像度を高めることが必要である。解像度は、 γ/NA （ただし、 γ は露光光の波長であり、 NA はレンズの開口数である。）に比例するので、露光光の波長を短くし、レンズの開口数を大きくすることによって

解像度を高めている。一方、露光装置の焦点深度は γ/NA^2 に比例するので、解像度を高めると必然的に焦点深度が浅くなってしまう。

【0004】なお、段差を有する下地層の上に形成されたレジスト膜の厚さは不均一になるので、例えば膜厚の薄い領域に焦点を合わせると、焦点深度が浅い場合には厚い領域における解像度は低下する。これを解消するために、写像と平滑化とをそれぞれ別の膜に受け持たせた多層レジスト法が開発された。この方法を用いることにより解像度の低下を抑制することができるものの、成膜の工程数が多くなり、経済的負担が増大することになる。そこで、単層でしかも二層レジスト法の効果が得られる、選択的シリル化法を用いたレジストマスクのパターン形成方法が注目されるようになった。

【0005】なお、シリル化とは、OH基を有する樹脂にヘキサメチルジシラザン等のシリル化剤を接触させて、樹脂にシリル基を結合させる方法であり、従来は次のようにしてパターンの形成が行なわれている。まず、OH基を有する樹脂にナフトキノンジアジド基を含む感光剤が配合されているレジストを基板に塗布してレジスト膜を形成し、所定のマスクを介してこのレジスト膜にパターン露光を施す。次いで、露光後のレジスト膜にヘキサメチルジシラザンを接触させて、レジスト膜の露光部を選択的にシリル化する。最後に、 O_2 プラズマエッチング装置を用いてドライ現像を行なって、未露光部のシリル化されていないレジスト膜を除去することによりパターンニングされたレジストマスクが得られる。

【0006】なお通常、上層レジストとしては、ノボラック樹脂をベースとしたレジストが用いられており、このレジストの分子構造に含まれるOH基にシリル化剤が直接反応して、シリル基が導入されたノボラック系レジストが形成される。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】最近では、上層レジストの性能向上を目的として、ノボラック系樹脂の分子構造に側壁を導入するなどの改良が行われ、パターンの上層レジストなどに用いられるレジストベースの分子構造が複雑になっている。そのため立体構造が大変複雑になり、ノボラック系樹脂は容易にシリル化できないという問題があった。

【0008】すなわち、シリル化後のレジスト膜は、 O_2 ガスプラズマを用いたRIEエッチングに供されるので、このエッチングに対する十分な耐性を得るまでノボラック系樹脂にシリル基を導入しなければならない。このためには、120～150℃以上の高温下でシリル化反応を行なう必要があるものの、シリル化の温度が高くなるとレジストパターンが流動して変形したり、本来シリル化を抑制すべき未露光部においてもシリル化が進行して選択性が消失したり、さらにはレジストのアローを生じるという問題があった。

【0009】そこで、本発明は、高密度の半導体素子の微細加工に適し、解像力に優れ、かつ、微細加工プロセスの全ドライ化を実現するドライ現像が可能なパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、 O_2 プラズマによるドライ現像によってパターンを得るレジスト材料、およびプロセスについて鋭意検討を行なった結果、脂肪族化合物、特にメンチル基を骨格中に有する化合物を含むレジスト膜に対してパターン露光を施し、シリル化を行なった後、 O_2 プラズマ現像を行なうことにより、線幅のばらつきが少ない超微細パターンを、高い解像度で形成可能となることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて成されたものである。

【0011】すなわち、本発明は、脂肪族化合物を含有する感光性組成物からなるレジスト膜を基板上に形成する工程と、前記レジスト膜に対してパターン露光を施す工程と、前記パターン露光後のレジスト膜にシリル化処理を施す工程と、前記シリル化処理が施されたレジスト膜にドライ現像を行なう工程とを具備するパターン形成方法を提供する。

【0012】より具体的には、脂肪族化合物、特にテルペノイド骨格や脂環式骨格を有する化合物を含有する感光性組成物からなるレジスト膜を基板上に形成して、このレジスト膜に対してパターン露光を施し、その後レジスト膜にシリル化処理を施して露光部と未露光部とのシリコン濃度に差異を設け、酸素プラズマエッチングによるドライ現像を行なってシリコン濃度の低い領域を選択的に除去するパターン形成方法である。

【0013】以下、本発明のパターン形成方法を説明する。

【0014】本発明のパターン形成方法において用いられる感光性組成物は、脂肪族化合物、特にテルペノイド骨格または脂環式骨格を有する化合物を含有するものであり、まず、このような感光性組成物について詳細に説明する。

【0015】感光性組成物の具体例としては、露光によって主鎖が切断され得る樹脂や、露光によって溶解度が向上する化合物を含有する樹脂組成物（ネガ型レジスト）、露光によって架橋し得る樹脂や、露光によって溶解性が低下する化合物を含有する樹脂組成物（ポジ型レジスト）が挙げられる。

【0016】また、露光後、光化学反応を熱反応によって増幅する化学増幅型レジストが有効である。

【0017】ネガ型の化学増幅型レジストとしては、露光によって酸を発生し得る光酸発生剤と称される化合物、および酸により分解し得る結合を少なくとも1つ有する化合物、例えば、溶解抑止基を有する化合物、さらに、必要に応じて、アルカリ可溶性樹脂を含有する感光性組成物が挙げられる。

【0018】ポジ型の化学増幅型レジストとしては、光酸発生剤、アルカリ可溶性の樹脂、および酸によって前記樹脂成分を架橋し得る化合物、または酸によって溶解度が低下する化合物を含有する感光性組成物が挙げられる。

【0019】本発明で用いられる感光性組成物は、このような感光性組成物を構成する化合物の骨格、例えば樹脂成分の主鎖または側鎖、感光剤成分、または光酸発生剤等の各成分の骨格中にテルペノイド骨格、または脂環式骨格を有する基を含むものである。

【0020】テルペノイド骨格を有する化合物とは、ほぼイソプレン則に適合し、 C_5H_8 を基本組成とする炭化水素、および、その炭化水素から導かれる含酸素化合物、並びに不飽和度を異にする化合物、あるいは前記化合物の誘導体であって、上記感光性組成物の成分として使用できる化合物である。

【0021】前記炭化水素、およびそれから導かれる含酸素化合物、並びに不飽和度を異にする化合物としては、具体的には、ミルセン、カレン、オシメン、ピネン、リモネン、カンフェン、テルピノレン、トリシクレン、テルピネン、フェンチエン、フェランドレン、シルベストレン、サビネン、シトロネロール、ピノカンフェオール、ゲラニオール、フェンチルアルコール、ネロール、ボルネオール、リナロール、メントール、テネピネオール、カルベオール、ツイルアルコール、シトロネラール、ヨノン、イロン、シネロール、シトラール、メントン、ピノール、シクロシトラール、カルボメントン、アスカリドール、サフラナール、カルボタナセトン、フェランドラール、ピメリテノン、シトロネロール酸、ペリラルデヒド、ツヨン、カロン、ダゲトン、ショウノウ、ビスボレン、サンタレン、ジンギベレン、カリオフィレン、クルクメン、セドレン、カジネン、ロンギホレン、セスキベニヘン、ファルネソール、バチュリアルコール、ネロリドール、カロトール、カジノール、ランセオール、オイデスモール、セドロール、グアヨール、ケツソグリコール、シペロン、ヒノキ酸、エレモフィロン、サントラ酸、ゼルンボン、カンホレン、ポドカルブレネン、ミレン、フィロクラデン、トタレン、フィトール、スクラレオール、マノール、ヒノキオール、フェルギノール、トタロール、スギオール、ケトマノイルオキシド、マノイルオキシド、アビエチン酸、ピマル酸、ネオアビエチン酸、レボピマル酸、イソ-d-ピマル酸、アガテンジカルボン酸、ルベニン酸、トリテルペン、およびカロチノイドなどの骨格を構造内に有する化合物が挙げられる。

【0022】また、脂環式骨格としては、単環式骨格および多環式骨格のいずれであってもよく、本発明においては、前述のような骨格を有する化合物を感光性組成物の成分に変成して用いる。

【0023】テルペノイド骨格を有する化合物を感光性

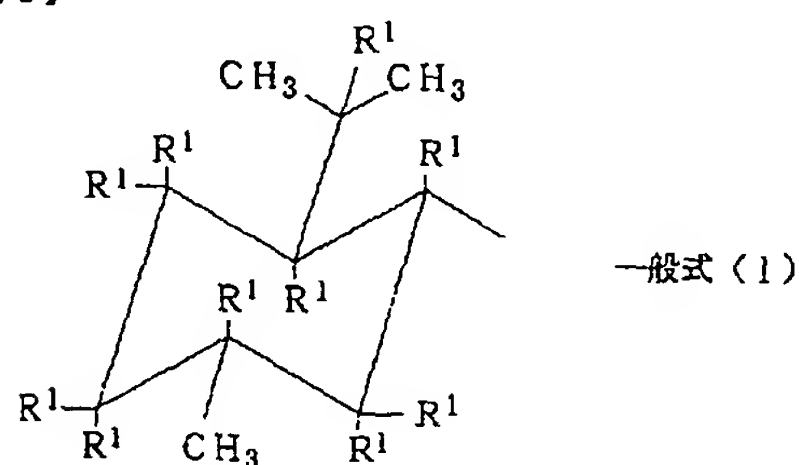
組成物における樹脂成分として用いる場合、よりドライエッチング耐性を高めるにはメンチル基またはメンチル誘導体基を有するポリマーが好ましい。これは、メンチル基などは、環構造を有するので一方の炭素-炭素結合が切れても、他方の結合が残るためであると考えられる。また、メンチル基またはメンチル誘導体基を含有する化合物がキラルであることに基づく効果や、イソプロピル基、メチル基などのアルキル置換基がメンチル基上に存在することに起因する立体効果もあると考えられる。さらに、置換基の存在は、より環の配座の安定化に寄与するため、これも影響していると考えられる。しかも、メンチル基またはメンチル誘導体基を有するポリマーの原料となるメントール ($C_{10}H_{20}O$) は、容易に入手可能、安全で安価、かつ化学的に非常に安定である。

【0024】以下、メンチル基またはメンチル誘導体基を例に挙げて、本発明で用いられる感光性組成物におけるテルペノイド骨格または脂環式骨格を有する化合物を詳細に説明する。

【0025】なお、メンチル基またはメンチル誘導体基は、下記化1に示す一般式(1)で表される。

【0026】

【化1】



【0027】(上記一般式(1)中、 R^1 は、互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、水酸基、アルコキシ基、アミノ基、イミド基、アミド基、カルボキシ基、アルコシカルボニル基、カルボニル基、スルホンアミド基、スルホニル基であり、 R^1 同士は、互いに結合して環を形成していてもよい。)

なお、上記一般式(1)において炭化水素基は、脂肪族基または芳香族基のいずれでもよく、さらに、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リンなどのヘテロ原子で置換されていてもよく、何等限定されない。前記脂肪族基は、飽和していても不飽和結合を含んでいてもよく、直鎖または枝分かれしていてもよい。さらに、前記脂肪族基は、環状化合物を含むこともできる。また、前記芳香族基は、無置換であっても、前記芳香族基で置換されていてもよい。

【0028】また、 R^1 がアミノ基、カルボキシ基、水酸基の場合には、その水素原子は、前述の炭化水素基 R^1 で置換されていてもよい。

【0029】前記一般式(1)で表されるメンチル基ま

たはメンチル誘導体基としては、例えば、8-ブチルメンチル基、8-β-ナフチルメンチル基、8-α-ナフチルメンチル基等が挙げられる。メンチル基およびその誘導体は、ポリマーのいずれの部分に存在していてもよく、特に限定されない。

【0030】脂環式骨格またはテルペノイド骨格を有する基を含むポリマーを得るには、より一般的には、重合性二重結合を有する化合物の側鎖として前述の基を導入し、脂環式骨格を有する基またはテルペノイド骨格を有する基を得て、さらに単重合または共重合させればよい。

【0031】感光性組成物中の脂環式骨格を有する基、またはテルペノイド骨格を有する基を含む化合物の量は、少なくとも10重量%以上95重量%以下であることが好ましい。この理由は、当該化合物の量が10重量%未満であるとレジスト膜の露光部と未露光部とのシリル化の選択性が低下し、逆に95重量%以上であると、シリル化の感度が低下する恐れがあるためである。上記脂環式骨格を有する基、またはテルペノイド骨格を有する基を骨格に有する化合物のより好ましい量は、20~70重量%であり、最も好ましくは25~70重量%である。

【0032】なお、本発明のパターン形成方法で用いられる感光性組成物においては、脂環式骨格を有する基またはテルペノイド骨格を有する化合物は、組成物中の任意の成分中に存在させることができる。したがって、これらの基が、例えば光酸発生剤中に存在する場合でも、その量は、感光性組成物の固形分中で、最終的に前述の範囲であることが好ましい。

【0033】さらに、脂環式骨格を有する基またはテルペノイド骨格を有する基を有する化合物は、ビニル系化合物と共重合させて感光性組成物の樹脂成分として用いることがより好ましい。特にメタクリル酸エステルやアクリル酸エステルを用いた場合には溶解性が向上するため、感光性組成物の高解像度化を達成することができる。

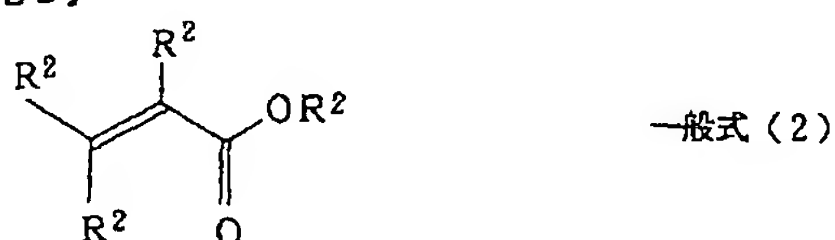
【0034】ビニル系化合物としては、例えば、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、α-クロロアクリレート、シアノアクリレート、トリフルオロメチルアクリレート、α-メチルスチレン、トリメチルシリルアクリレート、トリメチルシリルメタクリレート、トリメチルシリルα-クロロアクリレート、トリメチルシリルメチルα-クロロアクリレート、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、テトラヒドロピラニルアクリレート、テトラヒドロピラニルメタクリレート、テトラヒドロピラニルα-クロロアクリレート、t-ブチルアクリレート、t-ブチルメタクリレート、t-ブチルα-クロロアクリレート、ブタジエン、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、メンチルアクリレ

ート、メンチルメタクリレート、ノルボルニルアクリレート、ノルボルニルメタクリレート、アダマンチルアクリレート、アダマンチルメタクリレート、アリルアクリレートおよびアリルメタクリレート等が挙げられる。

【0035】特に、共重合組成が、メチルメタクリレート、 α -クロロメタクリレート、トリフルオロエチル α -クロロアクリレート、トリフルオロメチルアクリレート、オレフィンスルホン酸などのアクリル系化合物の場合には、形成されたレジスト膜に対しパターン露光、シリル化、およびドライ現像を施すことによって、ネガ型レジストとして好ましく用いることができる。この場合には、ベース樹脂として、前記一般式(1)で表される構造を側鎖に有するビニル系、あるいは下記化2に示す一般式(2)で表されるアクリル系化合物と、酸により分解する基を有するモノマとの共重合体が好ましい。

【0036】

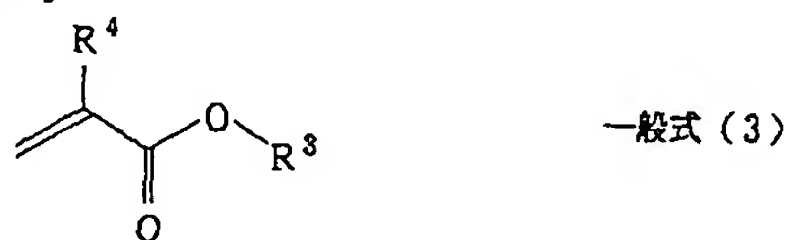
【化2】



【0037】(上記一般式(2)中、 R^2 は、互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、水酸基、アルコキシ基、アミノ基、イミド基、アミド基、カルボキシ基、アルコシカルボニル基、カルボニル基、スルホンアミド基、スルホニル基であり、 R^2 同士は、互いに結合して環を形成していてもよい。特に、 R^2 は、水素原子、塩素原子、シアノ基、アルキル基であることが好ましい。) また、ポリマを得る際に使用する、脂環式骨格を有する基またはテルペノイド骨格を有する基を含む化合物が、一般式(2)で表されるアクリル系化合物である場合、容易に高分子化、または共重合化できるので好ましいものとなる。前記アクリル系化合物は、下記化3に示す一般式(3)で表される。この化合物を単重合または共重合させることによって、目的のポリマが得られる。

【0038】

【化3】



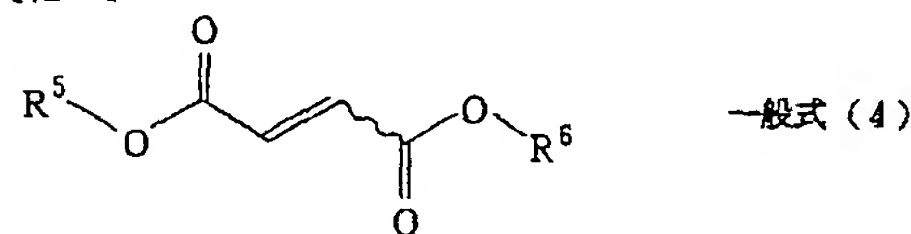
【0039】(上記一般式(3)中、 R^3 は脂肪族単環式骨格、または脂肪族多環式骨格を有する基、またはテルペノイド骨格を含む有機基であり、 R^4 はアルキル基、カルボキシ基、アルコシカルボニル基、ハロゲン原子または水素原子である。)

また、上述の脂環式骨格またはテルペノイド骨格を、下

記化4に示す一般式(4)で表されるように、重合性構造を有する多価カルボン酸に導入してもよい。これによって、より溶解性が向上して高解像度化が達成されるので好ましいものとなる。また、多価カルボン酸は重合体合成が容易になるという観点からも好ましい。

【0040】

【化4】



【0041】(上記一般式(4)中、 R^5 および R^6 は、1価の有機基または水素原子であり、その少なくとも一方は、前記一般式(1)で表されるメンチル基またはメンチル誘導体基を含む。)

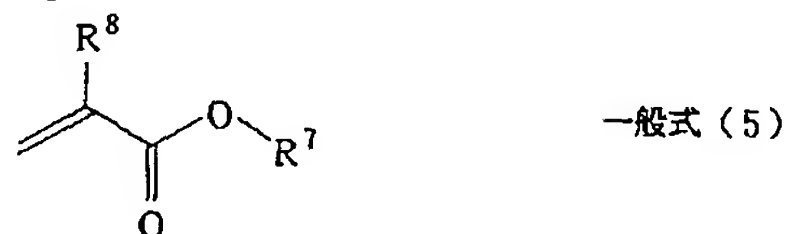
なお、上記一般式(4)において、 R^5 および R^6 の一方には、酸により分解または架橋する基を適宜導入することができる。

【0042】上記一般式(4)で表される化合物は、Z体またはE体の構造であって、どちらかに限定されるものではなく、また、この単量体を単重合または共重合することによって得られたポリマを使用する。

【0043】前述の一般式(3)または(4)で表される化合物は、酸で分解または架橋する化合物と共重合させてもよい。この酸で分解または架橋する化合物は、下記化5に示す一般式(5)で表される。

【0044】

【化5】



【0045】(上記一般式(5)中、 R^7 は1価の有機基であり、 R^8 はアルキル基、ハロゲン原子または水素原子である。)

なお、上記一般式(5)で表される化合物が酸で分解する化合物である場合、一般式(5)において、 $-(C=O)OR^7$ が後述する酸により分解する基であってもよいし、 R^7 がこのような酸により分解する基を含む有機基であってもよい。

【0046】特に、前記樹脂成分が、上記一般式(2)で表わされる単量体または一般式(4)で表わされる単量体と、例えば、前記一般式(5)で表わされるような酸で分解または架橋する官能基を含む化合物との共重合体である場合には、光酸発生剤を含有させることにより、化学増幅型レジストとして好適に使用することができる。

【0047】ただし、上記一般式(4)で表わされる化

合物において、 R^5 、 R^6 の少なくとも一方が、メンチル基またはメンチル誘導体基を含む有機基であり、他方が酸で分解または架橋する有機基である場合などは、その単重合体に光酸発生剤を配合することで、化学増幅型レジストとして好適に使用することが可能となる。

【0048】酸により分解する基（以下、溶解抑止基と称する）としては、例えば、イソプロピルエステル、エチルエステル、メチルエステル、メトキシメチルエステル、エトキシエチルエステル、メチルチオメチルエステル、テトラヒドロピラニルエステル、テトラヒドロフランニルエステル、メトキシエトキシメチルエステル、2-トリメチルシリルエトキシメチルエステル、2, 2, 2-トリクロロエチルエステル、2-クロロエチルエステル、2-ブロモエチルエステル、2-ヨードエチルエステル、2-フルオロエチルエステル、 ω -クロロアルキルエステル、2-トリメチルシリルエチルエステル、2-メチルチオエチルエステル、1, 3-ジチアニル-2-メチルエステル、*t*-ブチルエステル、シクロペンチルエステル、シクロヘキシルエステル、3-オキソシクロヘキシルエステル、アリルエステル、3-ブテン-1-イルエステル、イソボルニルエステル、4-トリメチルシリル-2-ブテン-1-イルエステル、9-アンスリルメチルエステル、2-9', 10'-ジオキソ-アンスリルメチルエステル、1-ピレニルメチルエステル、2-トリフルオロメチル-6-クロミルメチルエステル、ピペロニルエステル、4-ピコリルエステル、トリメチルシリルエステル、トリエチルシリルエステル、*t*-ブチルジメチルシリルエステル、イソプロピルジメチルシリルエステル、ジ-*t*-ブチルメチルシリルエステル、チオールエステル、オキサゾール、2-アルキル-1, 3-オキサゾリン、4-アルキル-5-オキソ-1, 3-オキサゾリン、5-アルキル-4-オキソ-1, 3-ジオキソラン、オルトエステル、ペンタアミンコバルトコンプレックス、トリエチルスタニルエステル、トリ-*n*-ブチルスタニルエステル、*N*, *N*-ジメチルアミド、ピロリジンアミド、ピペリジンアミド、5, 6-ジヒドロフェナンスリジンアミド、*N*-7-ニトロインドリルエステル、*N*-8-ニトロ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリルアミド、ヒドラジド、*N*-フェニルヒドラジド、および、*N*, *N*'-ジイソプロピルヒドラジドなどのエステル類；*t*-ブトキシカルボニルエーテル、メチルエーテル、メトキシメチルエーテル、メチルチオメチルエーテル、*t*-ブチルチオメチルエーテル、*t*-ブトキシメチルエーテル、4-ペンテニオキシメチルエーテル、*t*-ブチルジメチルシロキシメチルエーテル、セキシルジメチルシロキシメチルエーテル、2-メトキシエトキシメチルエーテル、2, 2, 2-トリクロロエトキシメチルエーテル、ビス-2'-クロロエトキシ-メチルエーテル、2'-トリメチルシリルエトキシメチルエーテル、2'-トリエチルシリルエ

トキシメチルエーテル、2'-トリイソプロピルシリルエトキシメチルエーテル、2'-*t*-ブチルジメチルシリルエトキシメチルエーテル、テトラヒドロピラニルエーテル、テトラヒドロチオピラニルエーテル、3-プロモテトラヒドロピラニルエーテル、1-メトキシシクロヘキシルエーテル、4-メトキシテトラヒドロピラニルエーテル、4-メトキシテトラヒドロチオピラニルエーテル、4-メトキシテトラヒドロチオピラニルエーテル-S, S-ジオキシド、1, 4-ジオキサ-2-イルエーテル、テトラヒドロフランニルエーテル、テトラヒドロチオフランニルエーテル、2, 3, 3a, 4, 5, 6, 7, 7a-オクタヒドロ-7, 8, 8-トリメチル-4, 7-メタノベンゾフラン-2-イルエーテル、1-エトキシエチルエーテル、1-2'-クロロエトキシエチルエーテル、1-メチル-1-メトキシエチルエーテル、2, 2, 2-トリクロロエチルエーテル、2-トリメチルシリルエチルエーテル、*t*-ブチルエーテル、アリルエーテル、4, 4', 4''-トリス-4', 5'-ジクロロフタルイミドフェニル-メチルエーテル、4, 4', 4''-トリス-4', 5'-ジプロモフタルイミドフェニル-メチルエーテル、4, 4', 4''-トリス-4', 5'-ヨードフタルイミドフェニル-メチルエーテル、9-アンスリルエーテル、9-9'-フェニル-10'-オキソ-アンスリルエーテル（トリチロンエーテル）、1, 3-ベンゾジチオラン-2-イルエーテル、ベンズイソチアゾリル-S, S-ジオキシドエーテル、トリメチルシリルエーテル、トリエチルシリルエーテル、トリイソプロピルシリルエーテル、ジメチルイソプロピルシリルエーテル、ジエチルイソプロピルシリルエーテル、ジメチルセキシルシリルエーテル、および、*t*-ブチルジメチルシリルエーテルなどのエーテル類；メチレンアセタール、エチリデンアセタール、2, 2, 2-トリクロロエチリデンアセタール、2, 2, 2-トリプロモエチリデンアセタール、および、2, 2, 2-トリヨードエチリデンアセタールなどのアセタール類；1-*t*-ブチルエチリデンケタール、イソプロピリデンケタール（アセトニド）、シクロペンチリデンケタール、シクロヘキシリデンケタール、および、シクロヘプチリデンケタールなどのケタール類；メトキシメチレンアセタール、エトキシメチレンアセタール、ジメトキシメチレンオルソエステル、1-メトキシエチリデンオルソエステル、1-エトキシエチリデンオルソエステル、1, 2-ジメトキシエチリデンオルソエステル、1-*N*, *N*-ジメチルアミノエチリデンオルソエステル、および、2-オキサシクロペンチリデンオルソエステル、などのサイクリックオルソエステル類；トリメチルシリルケテンアセタール、トリエチルシリルケテンアセタール、トリイソプロピルシリルケテンアセタール、および、*t*-ブチルジメチルシリルケテンアセタールなどのシリルケテンアセタール類；ジ-*t*-ブチルシリルエ

ーテル、1, 3-1', 1', 3', 3'-テトライソプロピルジシロキサニリデンエーテル、および、テトラ-*t*-ブトキシジシロキサン-1, 3-ジイリデンエーテルなどのシリルエーテル類；ジメチルアセタール、ジメチルケタール、ビス-2, 2, 2-トリクロロエチルアセタール、ビス-2, 2, 2-トリプロモエチルアセタール、ビス-2, 2, 2-トリヨードエチルアセタール、ビス-2, 2, 2-トリクロロエチルケタール、ビス-2, 2, 2-トリプロモエチルケタール、ビス-2, 2, 2-トリヨードエチルケタール、ジアセチルアセタール、および、ジアセチルケタールなどの非環状アセタール類またはケタール類；1, 3-ジオキサン、5-メチレン-1, 3-ジオキサン、5, 5-ジプロモ-1, 3-ジオキサン、1, 3-ジオキソラン、4-プロモメチル-1, 3-ジオキソラン、4-3'-ブテニル-1, 3-ジオキソラン、および、4, 5-ジメトキシメチル-1, 3-ジオキソランなどのサイクリックアセタール類またはケタール類；S, S'-ジメチルアセタール、S, S'-ジメチルケタール、S, S'-ジエチルアセタール、S, S'-ジエチルケタール、S, S'-ジプロピルアセタール、S, S'-ジプロピルケタール、S, S'-ジブチルアセタール、S, S'-ジブチルケタール、S, S'-ジペンチルアセタール、S, S'-ジペンチルケタール、S, S'-ジアセチルアセタール、および、S, S'-ジアセチルケタールなどの非環状ジチオアセタール類またはケタール類；1, 3-ジチアンアセタール、1, 3-ジチアンケタール、1, 3-ジチオランアセタール、および、1, 3-ジチオランケタールなどのサイクリックジチオアセタール類またはケタール類；O-トリメチルシリル-S-アルキルアセタール類；O-トリメチルシリル-S-アルキルケタール類；O-メチル-S-2-メチルチオエチルアセタールなどの非環状モノチオアセタール類；O-メチル-S-2-メチルチオエチルケタールなどの非環状モノチオケタール類；1, 3-オキサチオランアセタール、ジセレノアセタール、および、ジセレノケタールなどのサイクリックモノチオアセタール類またはケタール類；O-トリメチルシリルシアノヒドリン、O-1-エトキシエチルシアノヒドリン、O-テトラヒドロピラニルシアノヒドリンなどのシアノヒドリン類；N, N-ジメチルヒドラゾンなどのヒドラゾン類；オキシム誘導体、O-メチルオキシムなどのオキシム類；オキサゾリジン、1-メチル-2-1'-ヒドロキシアシル-イミダゾール、および、N, N-ジメチルイミダゾリジンなどのサイクリック誘導体などを挙げることができる。

【0049】より好ましくは、*t*-ブチルメタクリレート、エトキシエチルメタクリレート、3-オキソシクロヘキシルメタクリレート、*t*-ブチル-3-ナフチル-2-プロペノエート、イソボルニルメタクリレート、トリメチルシリルメタクリレート、およびテトラヒドロピ

ラニルメタクリレートのような*t*-ブチルエステル；トリメチルシリルエステル；テトラヒドロピラニルエステルが挙げられる。これは、これらの基を用いた場合、より酸に分解しやすいため高感度となるからである。

【0050】溶解抑止基を有する単量体の共重合体中における含有量は、全体の単量体の総モル数に対して10モル%～95モル%の範囲が望ましい。10モル%未満では、十分な溶解抑止作用を付与することができず、一方、95モル%を越えると解像度が低下してしまう。なお、溶解抑止基を有する単量体の含有量は、より好ましくは15モル%～70モル%である。

【0051】また、本発明で用いられる感光性組成物のベース樹脂成分として、さらにアルカリ可溶性基を含有させてもよい。アルカリ可溶性基を含む単量体としては、それ自身がアルカリまたは塩基に溶解するものを利用することができる。例えば、カルボン酸、スルホン酸、酸無水物を含む単量体を挙げることができる。アルカリ可溶性基は、単量体中2つ以上存在していてもよい。これらの単量体には、同時にエステル、アルコール、アミン、イミン、イミド、スルホンアミド、アミドなどの他の官能基が存在していてもよい。このような単量体は、その重合体と、上記一般式(3)で表わされる化合物または上記一般式(4)で表わされる化合物を単量体とする重合体と混合されてもよいし、共重合組成とされてもよい。

【0052】なお、アルカリ可溶性基を有する化合物としては、前記一般式(2)で示される化合物が好ましい。この化合物において、R²が1価の有機基の場合には、その中にアルカリまたは塩基に溶解する基を有していればよい。

【0053】また、(a)アルカリ可溶性樹脂、(b)溶解抑止剤、(c)光酸発生剤の3つの成分を含有する感光性組成物において、アルカリ可溶性樹脂の骨格中にメンチルまたはメンチル誘導体基を存在させる場合は、上記一般式(3)で表わされる化合物または一般式

(4)で表わされる化合物と、上記一般式(2)で表わされるアルカリ可溶性基を有する化合物との共重合体が好ましく用いられる。さらに、上記一般式(4)で表わされる化合物において、R⁵, R⁶の少なくとも一方が、メンチル基またはメンチル誘導体基を含む有機基であり、他方が水素原子またはアルカリ可溶性基を含む有機基である場合は、その単重合体をアルカリ可溶性樹脂として用いることもできる。なお、このとき溶解抑止基を有する単量体をさらに共重合組成としてもよいことはいうまでもない。

【0054】本発明で用いられる感光性組成物のベース樹脂成分として、一般式(2)で示されるアクリル酸系エステル単量体、イミド単量体、スルホンアミド単量体、アミド単量体およびアクリル系のアルキルアミノスルホニルアルキルエステルをさらに含有させてもよい。

例えば、メタクリル酸エステル単量体、アクリル酸エステル単量体、クロトン酸エステル単量体、チグリル酸エステル単量体等を挙げることができる。

【0055】この場合、樹脂成分のアルカリ可溶性を調整するために、一般式(2)のR²に任意の有機基を導入してもよい。

【0056】アルカリ可溶性基を共重合組成に含む場合には、そのアルカリ可溶性基を有する単量体の含有量は、全体の単量体総モル数に対して、1モル%～95モル%の範囲が好ましい。1モル%未満では、露光後のアルカリ溶解性が不十分となるおそれがあり、一方、95モル%を越えると感度が低下するおそれがある。なお、アルカリ可溶性基の含有量は、より好ましくは1～70モル%である。

【0057】さらに、一般式(2)で示されるアクリル酸系エステル単量体を含む場合には、この単量体は、全体の単量体の総数に対して1～80%加えることが好ましい。この範囲を逸脱すると、解像度が低下してしまう。なお、さらに含むメタクリル酸単量体の含有量は、より好ましくは1～70%である。共重合体は、数種混合して、そのベース樹脂として用いることも可能である。さらに、共重合体のみならず、上記一般式(2)、(4)または(5)で表わされる化合物は、それらの単重合体を適宜混合して、ベース樹脂として使用することができる。

【0058】化学増幅型レジスト組成物の成分として含有される光酸発生剤は、化学放射線の照射により、酸を発生する化合物であり、例えば、アリールオニウム塩、

ナフトキノンジアジド化合物、ジアゾニウム塩、スルフォネート化合物、スルフォニウム化合物、ヨードニウム化合物、およびスルフォニルジアゾメタン化合物などが挙げられる。

【0059】これらの化合物の例として、具体的には、トリフェニルスルフォニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムトリフレート、2, 3, 4, 4-テトラヒドロキシベンゾフェノン-4-ナフトキノンジアジドスルフォネート、4-N-フェニルアミノ-2-メトキシフェニルジアゾニウムスルフェート、4-N-フェニルアミノ-2-メトキシフェニルジアゾニウムD-エチルフェニルスルフェート、4-N-フェニルアミノ-2-メトキシフェニルジアゾニウム2-ナフチルスルフェート、4-N-フェニルアミノ-2-メトキシフェニルジアゾニウムフェニルスルフェート、2, 5-ジエトキシ-4-N-4'-メトキシフェニルカルボニルフェニルジアゾニウム3-カルボキシ-4-ヒドロキシフェニルスルフェート、2-メトキシ-4-N-フェニルフェニルジアゾニウム3-カルボキシ-4-ヒドロキシフェニルスルフェート、ジフェニルスルフォニルメタン、ジフェニルスルフォニルジアゾメタン、ジフェニルジスルホン、 α -メチルベンゾイントシレート、ピロガロールトリメシレート、およびベンゾイントシレート等が挙げられる。さらに、下記表1～表2、および化6～化9に示す化合物を使用してもよい。

【0060】

【表1】

表 1

みどり化学製	MP1-103 (CAS. NO. (87709-41-9))
	BDS-105 (CAS. NO. (145612-66-4))
	NDS-103 (CAS. NO. (110098-97-0))
	MDS-203 (CAS. NO. (127855-15-6))
	Di-Boc Bisphenol A (CAS. NO. (117458-06-7))
	Pyrogallol tritosylate (CAS. NO. (20032-64-8))
	DTS-102 (CAS. NO. (75482-18-7))
	DTS-103 (CAS. NO. (71449-78-0))
	MDS-103 (CAS. NO. (127279-74-7))
	MDS-105 (CAS. NO. (116808-67-4))
	MDS-205 (CAS. NO. (81416-37-7))
	BMS-105 (CAS. NO. (149934-68-9))
	TMS-105 (CAS. NO. (127820-38-6))
	NB-101 (20444-09-1))

【0061】

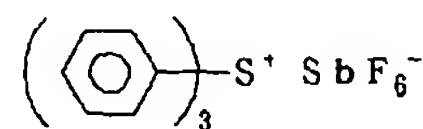
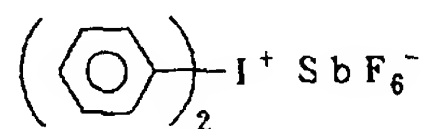
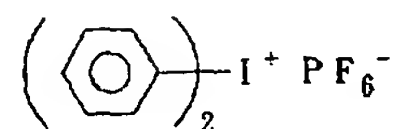
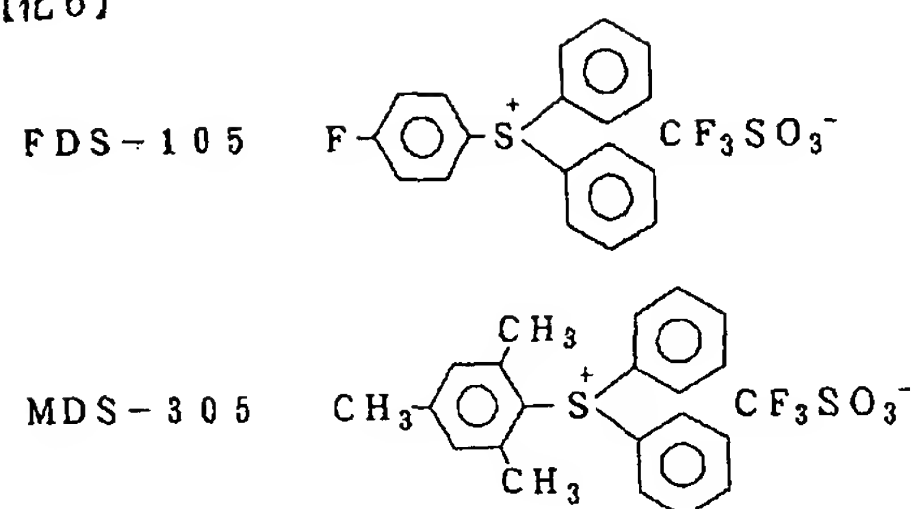
【表2】

表 2

みどり化学製	NB-201	[4450-68-4]
	NBC-101	[119137-03-0]
	DNB-101	[114719-51-6]
	DNB-102	[131509-55-2]
	DNB-103	[132898-35-2]
	DNB-104	[132898-36-3]
	DNB-105	[132898-37-4]
	DAM-101 (CAS. NO.	[1886-74-4])
	DAM-102 (CAS. NO.	[28343-24-0])
	DAM-103 (CAS. NO.	[14159-45-6])
	DAM-104 (CAS. NO.	[13290-80-1])
		[13290-82-3])
	DAM-201 (CAS. NO.	[28322-50-1])

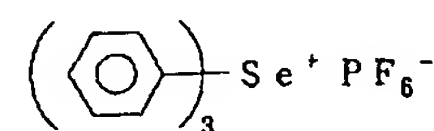
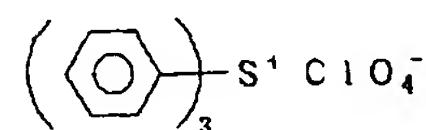
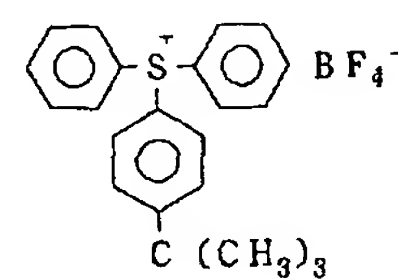
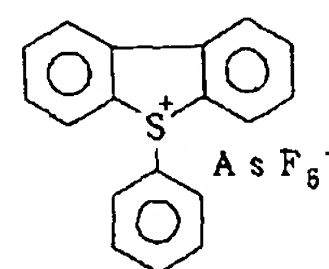
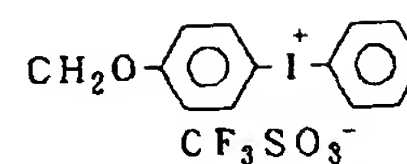
【0062】

【化6】



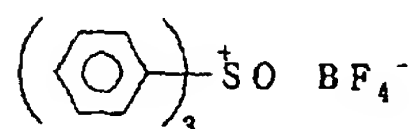
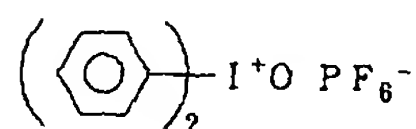
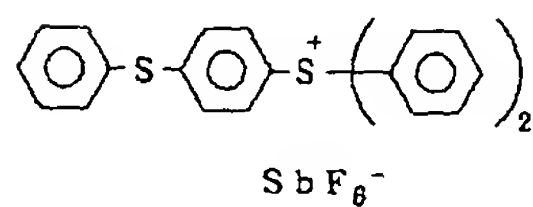
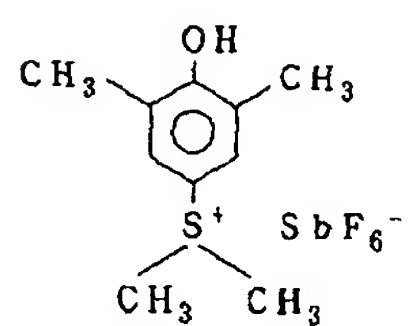
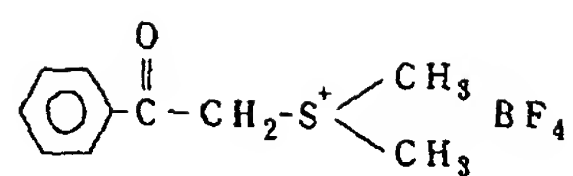
【0063】

【化7】



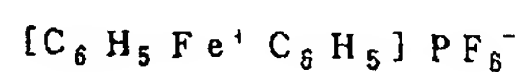
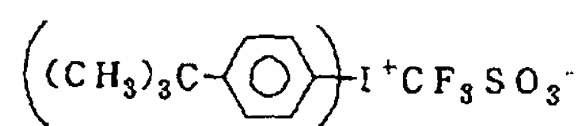
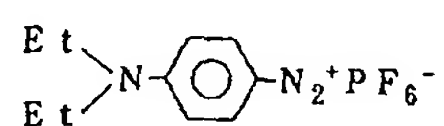
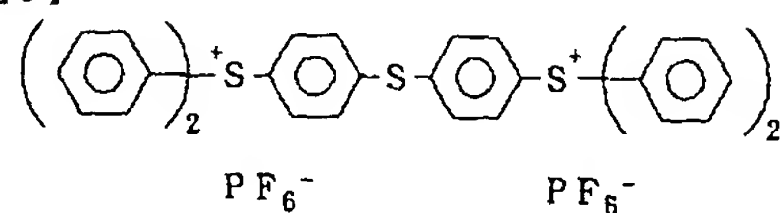
【0064】

【化8】



【0065】

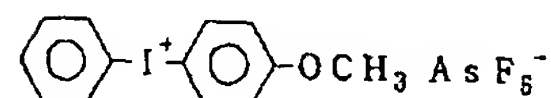
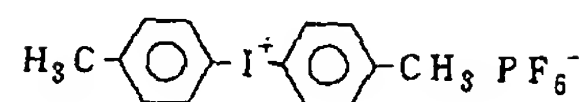
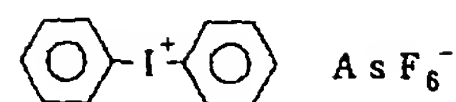
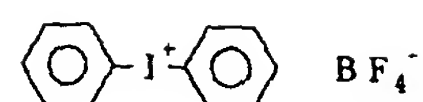
【化9】



【0066】また、下記化10および11に示すヨードニウム塩、下記化12～14に示すスルホニウム塩、化15に示すジスルホン誘導体、化16に示すイミドスルホン誘導体を使用することもできる。

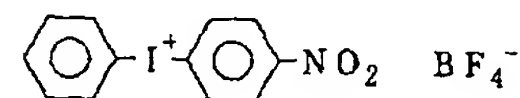
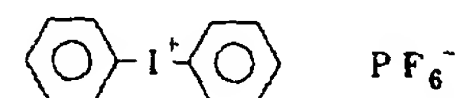
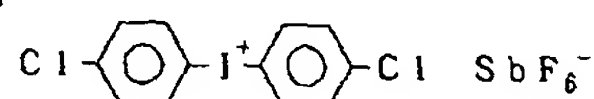
【0067】

【化10】



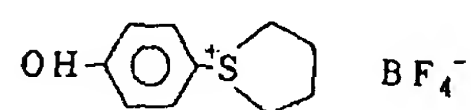
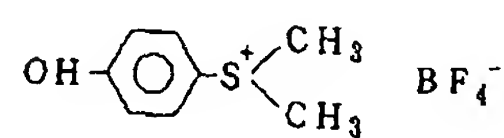
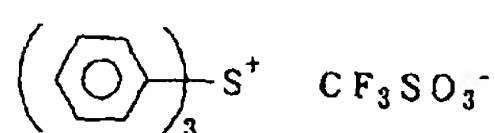
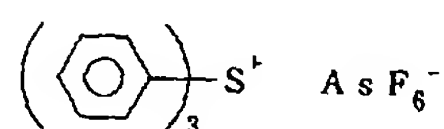
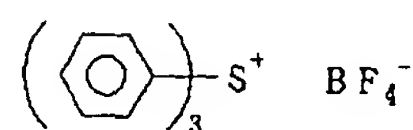
【0068】

【化11】



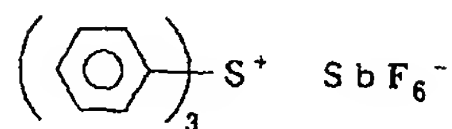
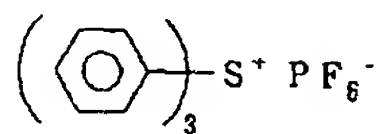
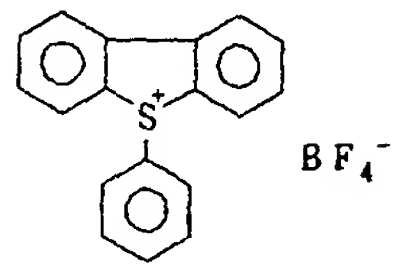
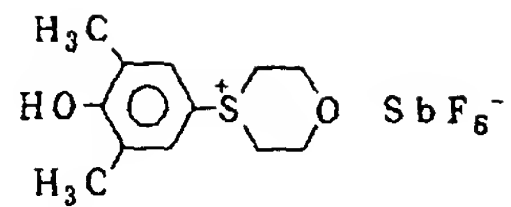
【0069】

【化12】



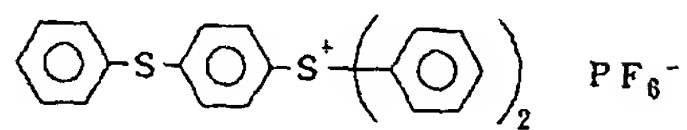
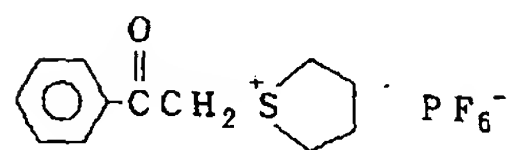
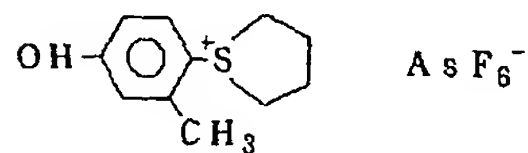
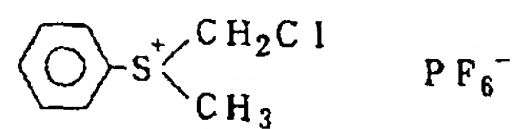
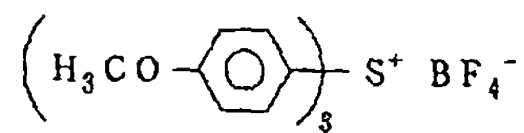
【0070】

【化13】



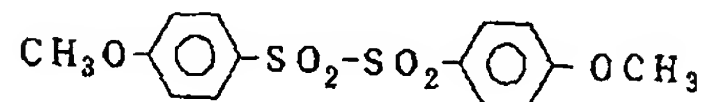
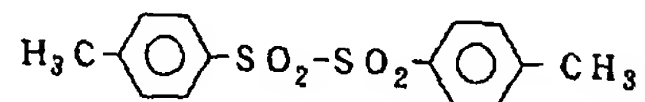
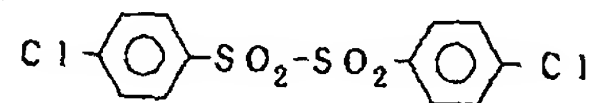
【0071】

【化14】



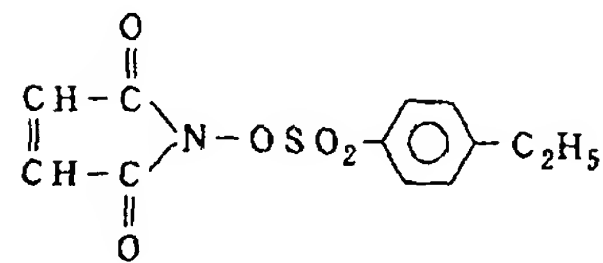
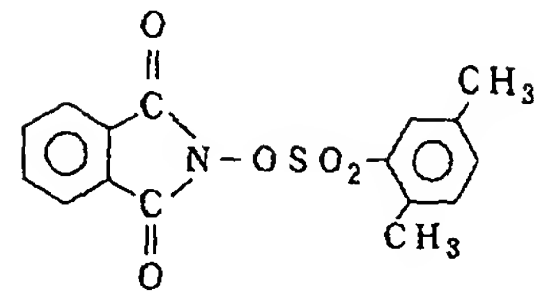
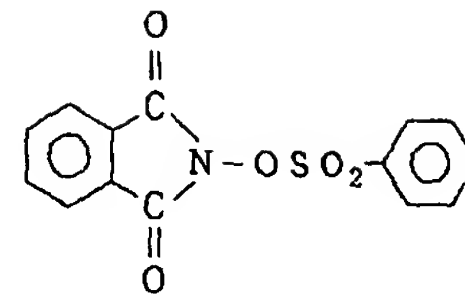
【0072】

【化15】



【0073】

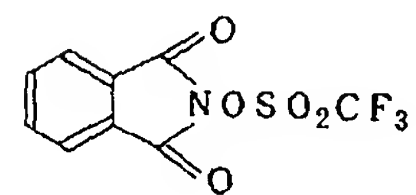
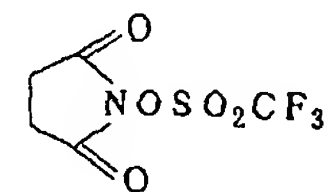
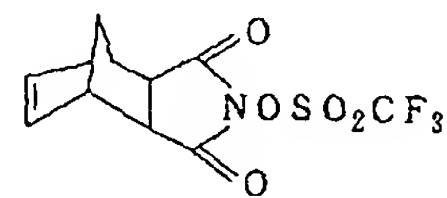
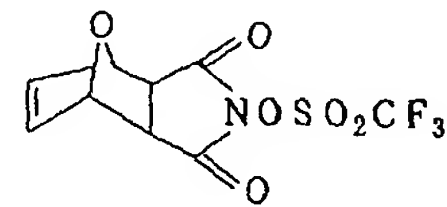
【化16】



【0074】また、さらに、下記化17～化20に示す化合物を使用してもよい。

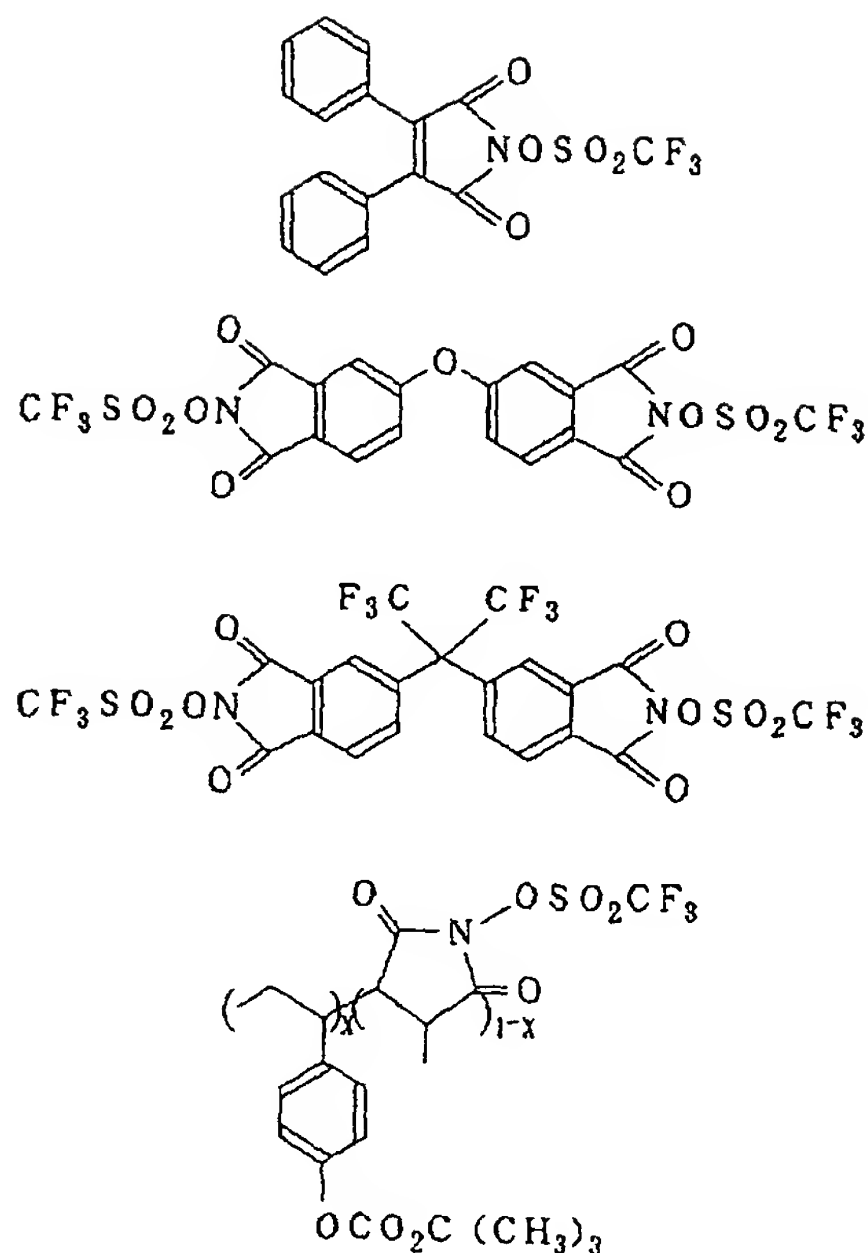
【0075】

【化17】



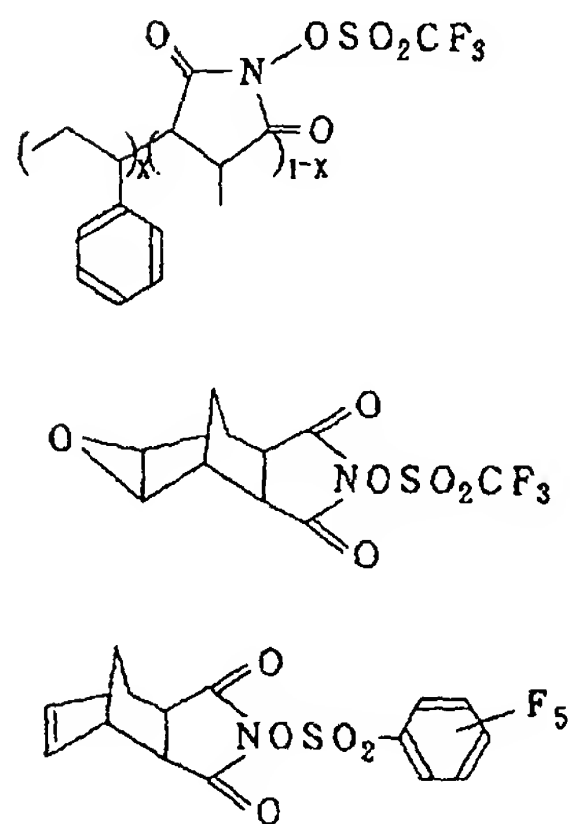
【0076】

【化18】



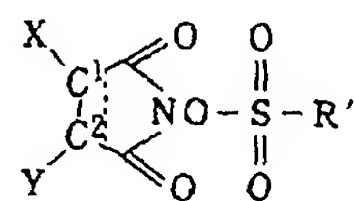
【0077】

【化19】



【0078】

【化20】



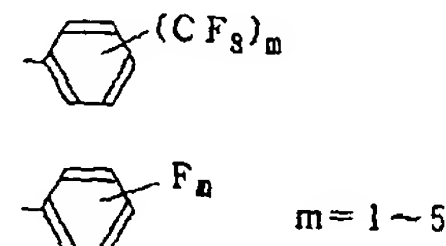
【0079】なお、化20に示す式中、C¹ およびC² は単結合または二重結合を形成し、R' は、-CF₃、-CF₂CF₃、-CF₂CF₂H、および-(CF₂)_n-Z' からなる群から選択された基である（なお、nは1~4であり、Z' は、H、アルキル、アリール、および下記化21に示す基から選択される。）また、XおよびYは、(1) 1つまたはそれ以上のヘテロ

原子を含んでもよい単環または多環を形成するか、

(2) 縮合した芳香環を形成するか、(3) 独立して水素、アルキルまたはアリールであるか、(4) 他のスルホニルオキシイミドを含む残基に結合してもよく、または(5) 重合性連鎖またはバックボーンに結合してもよい。

【0080】

【化21】



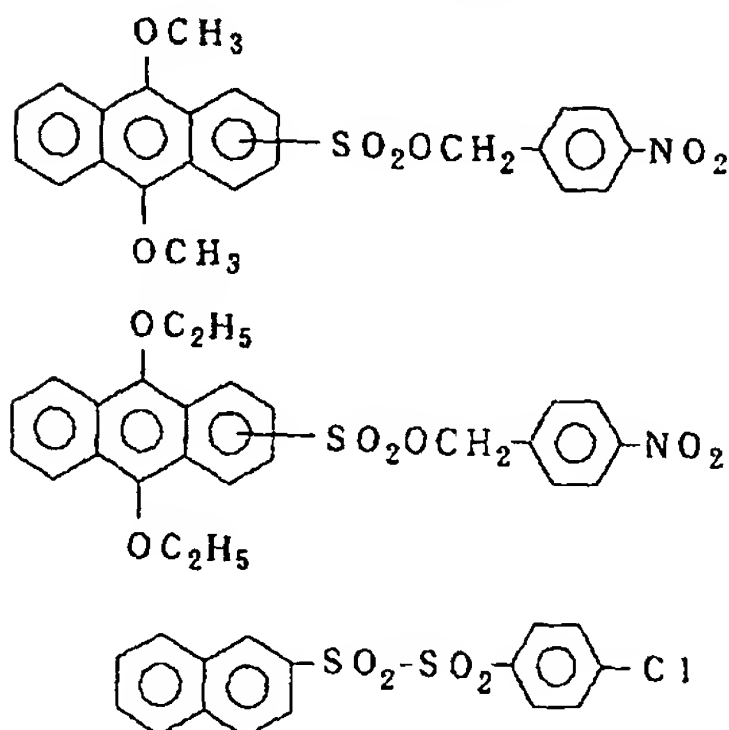
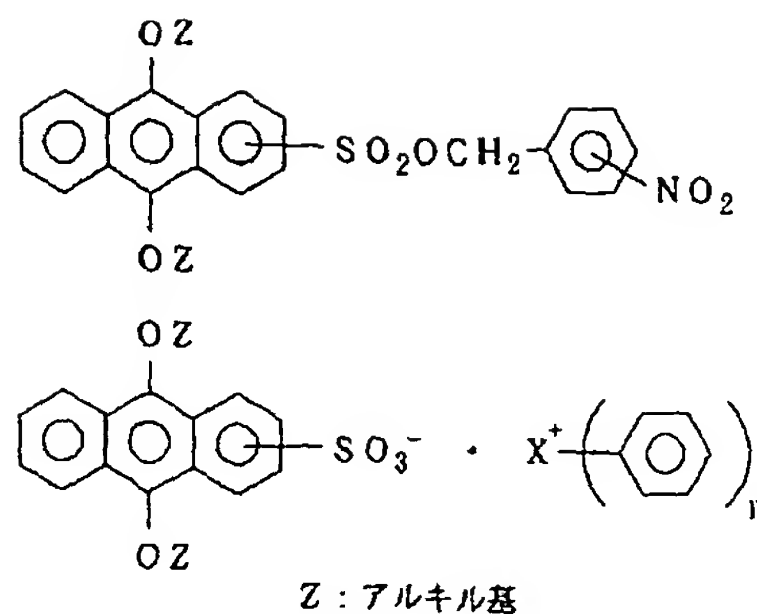
【0081】特に、ナフタレン骨格を有する光酸発生剤を用いると、共役系が増えるために193nm付近の光透過性が増大するので好ましい。

【0082】ナフタレン骨格を有する光酸発生剤としては、例えば、ナフタレン、ペンタレン、インデン、アズレン、ヘプタレン、ビフェニレン、a s-インダセン、s-インダセン、アセナフチレン、フルオレン、フェナレン、フェナントレン、アントラセン、フルオランテン、アセフェナントリレン、アセアントリレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、プレリアデン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン、テトラフェニレン、ヘキサフェン、ヘキサセン、ルビセン、コロネン、トリナフチレン、ヘプタフェン、ヘプタセン、ピラントレン、オバレン、ジベンゾフェナントレン、ベンズ[a]アントラセン、ジベンゾ[a, j]アントラセン、インデノ[1, 2-a]インデン、アントラ[2, 1-a]ナフタセン、1H-ベンゾ[a]シクロペント[j]アントラセン環を有するスルフォニルまたはスルフォネート化合物；ナフタレン、ペンタレン、インデン、アズレン、ヘプタレン、ビフェニレン、a s-インダセン、s-インダセン、アセナフチレン、フルオレン、フェナレン、フェナントレン、アントラセン、フルオランテン、アセフェナントリレン、アセアントリレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、プレリアデン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン、テトラフェニレン、ヘキサフェン、ヘキサセン、ルビセン、コロネン、トリナフチレン、ヘプタフェン、ヘプタセン、ピラントレン、オバレン、ジベンゾフェナントレン、ベンズ[a]アントラセン、ジベンゾ[a, j]アントラセン、インデノ[1, 2-a]インデン、アントラ[2, 1-a]ナフタセン、1H-ベンゾ[a]シクロペント[j]アントラセン環にヒドロキシ化合物を有する4-キノンジアジド化合物；ナフタレン、ペンタレン、インデン、アズレン、ヘプタレン、ビフェニレン、a s-インダセン、s-インダセン、アセナフチレン、フルオレン、フェナレン、フェナントレン、アントラセン、フルオランテン、アセフェナントリ

レン、アセアントリレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、プレイアデン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン、テトラフェニレン、ヘキサフェン、ヘキサセン、ルピセン、コロネン、トリナフチレン、ヘプタフェン、ヘプタセン、ピラントレン、オバレン、ジベンゾフェナントレン、ベンズ[a]アントラセン、ジベンゾ[a, j]アントラセン、インデノ[1, 2-a]インデン、アントラ[2, 1-a]ナフタセン、1H-ベンゾ[a]シクロペント[j]アントラセン側鎖を有するスルフォニウムまたはヨードニウムのトリフレートなどとの塩などが挙げられる。特に、ナフタレン環またはアントラセン環を有するスルフォニルまたはスルフォネート化合物：ナフタレンまたはアントラセンにヒドロキシ化合物を有する4-キノンジアジド化合物：ナフタレンまたはアントラセン側鎖を有するスルフォニウムまたはヨードニウムのトリフレートなどとの塩が好ましい。これらの化合物の中でトリナフチルスルフォニウムトリフレート、ジナフチルヨードニウムトリフレート、ジナフチルスルフォニルメタン、みどり化学製NAT-105 (CAS. No. [137867-61-9])、みどり化学製NAT-103 (CAS. No. [131582-00-8])、みどり化学製NAI-105 (CAS. No. [85342-62-7])、および、みどり化学製TAZ-106 (CAS. No. [69432-40-2])、みどり化学製NDS-105、みどり化学製CMS-105、みどり化学製DAM-301 (CAS. No. [138529-81-4])、みどり化学製SI-105 (CAS. No. [34694-40-7])、みどり化学製NDI-105 (CAS. No. [133710-62-0])、みどり化学製EPI-105 (CAS. No. [135133-12-9])、みどり化学製PI-105 (CAS. No. [41580-58-9])が好ましい。さらに、下記化22～化26に示す化合物を使用してもよい。

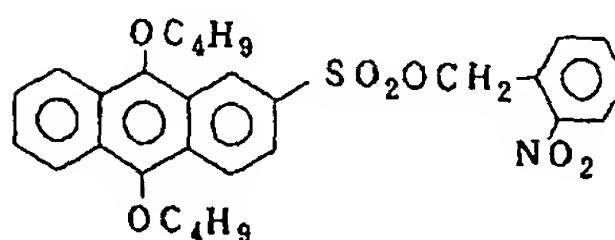
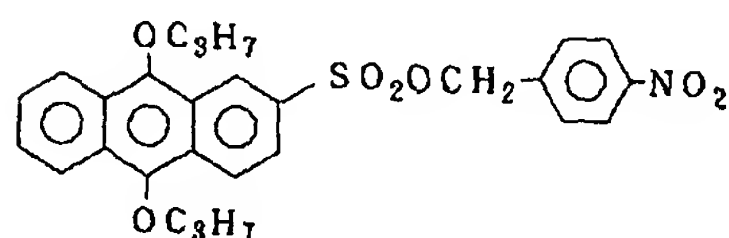
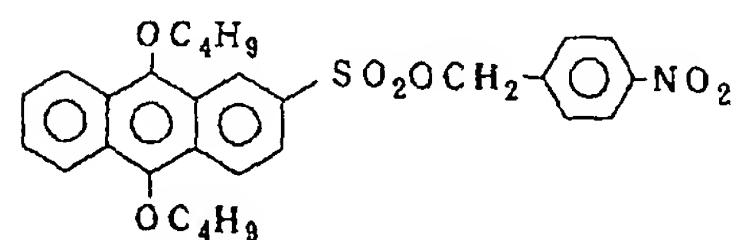
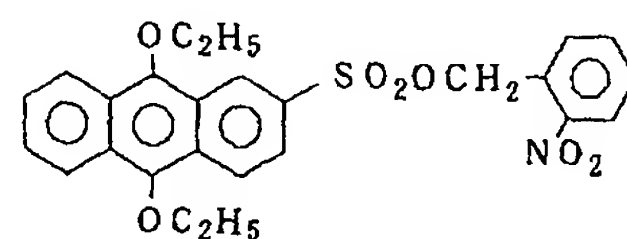
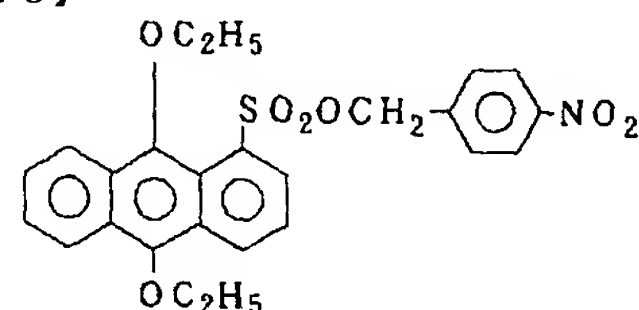
【0083】

【化22】



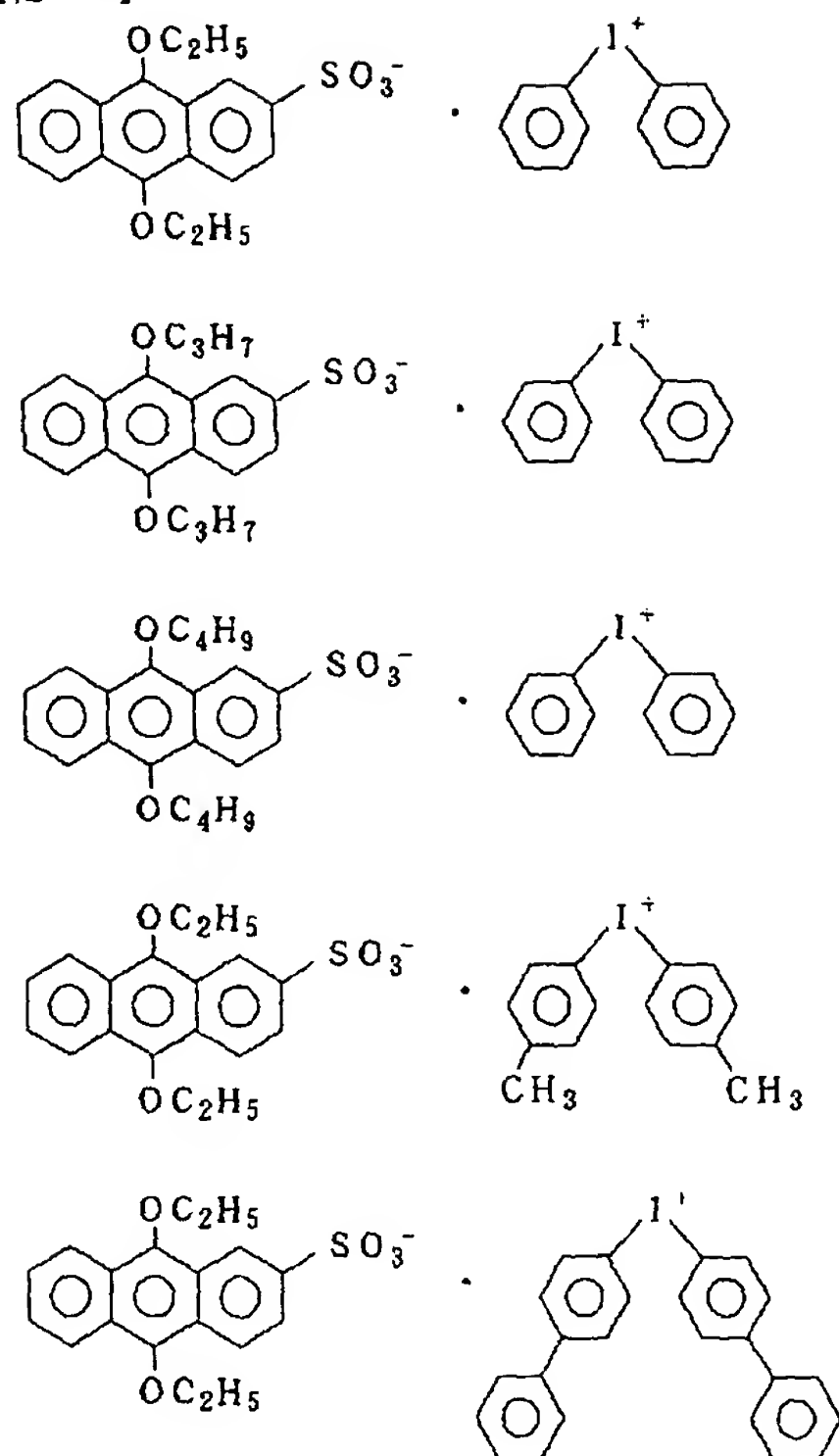
【0084】

【化23】



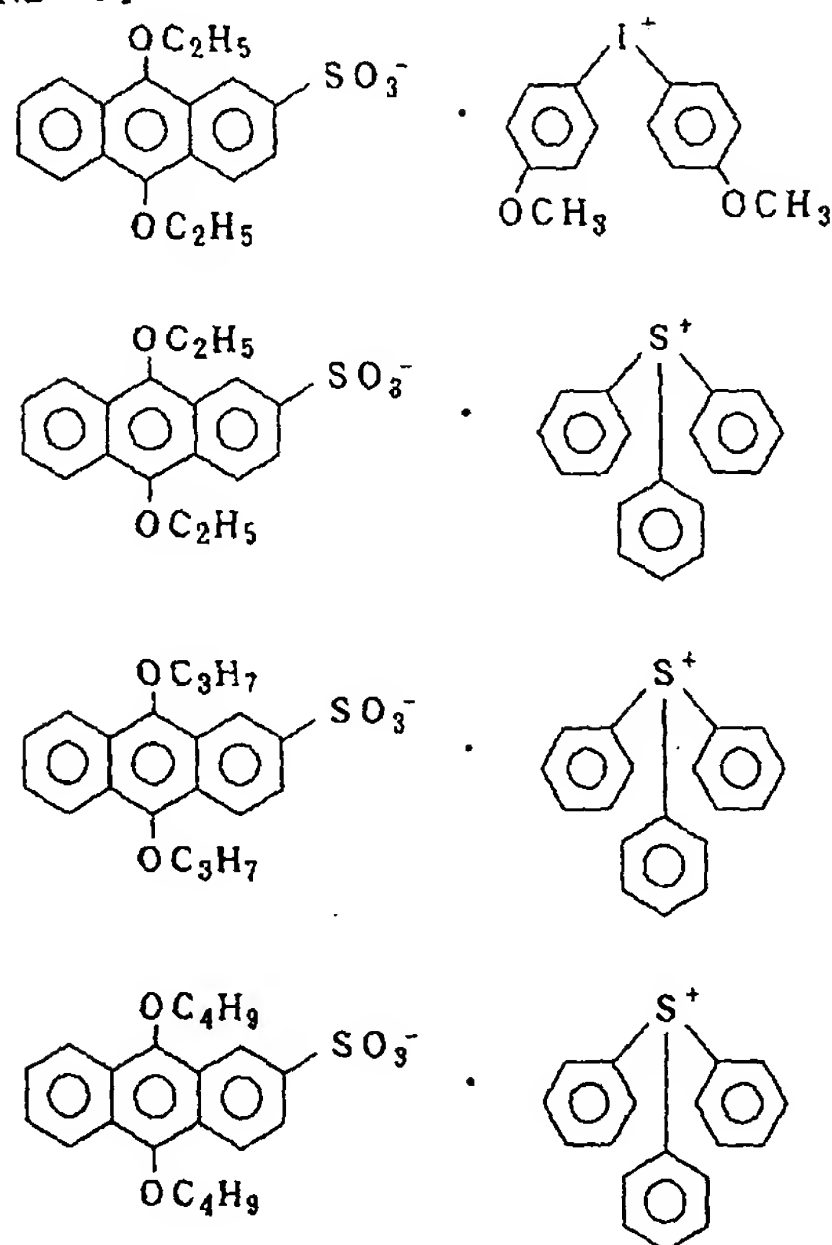
【0085】

【化24】



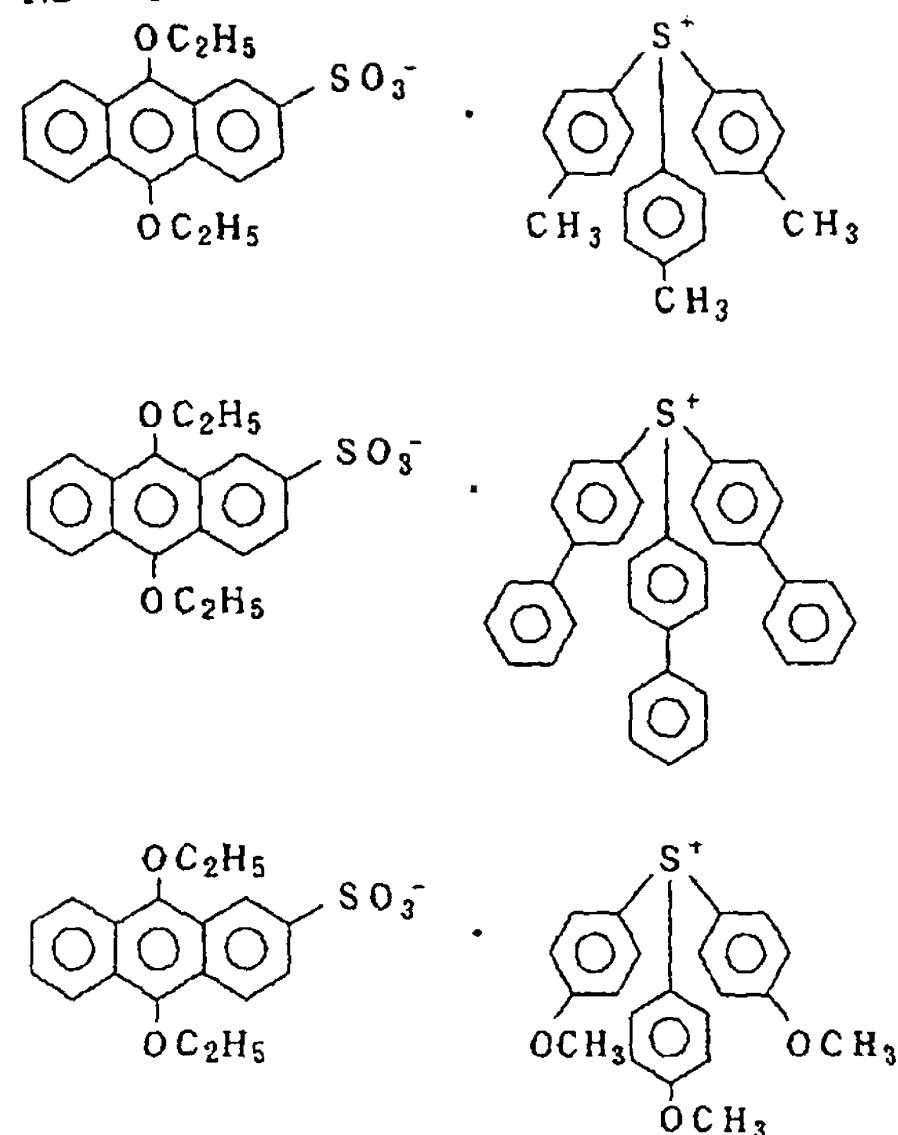
【0086】

【化25】



【0087】

【化26】



【0088】これらの化合物の中でさらに好ましいものとして、トリナフチルスルフォニウムトリフレート、ジナフチルヨードニウムトリフレート、ジナフチルスルフォニルメタン、みどり化学製NAT-105 (CAS. No. [137867-61-9]), みどり化学製NDI-105 (CAS. No. [133710-62-0]), および、みどり化学製NAI-105 (CAS. No. [85342-62-7]) が挙げられる。

【0089】本発明に用いられる感光性組成物において、光酸発生剤として脂肪族化合物、特にテルペノイド骨格や脂環式骨格を有する化合物を用いると、193 nm近傍の光透過性をさらに増大させることができるので、より好ましい。

【0090】なお、光酸発生剤としては、具体的には、トリフェニルスルフォニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムトリフレート、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-4-ナフトキノンジアジドスルフォネート、4-N-フェニルアミノ-2-メトキシフェニルジアゾニウムスルフェート、4-N-フェニルアミノ-2-メトキシフェニルジアゾニウム-p-エチルフェニルスルフェート、4-N-フェニルアミノ-2-メトキシフェニルジアゾニウム2-ナフチルスルフェート、4-N-フェニルアミノ-2-メトキシフェニルジアゾニウムフェニルスルフェート、2, 5-ジエトキシ-4-N-4'-メトキシフェニルカルボニルフェニルジアゾニウム3-カルボキシ-4-ヒドロキシフェニルスルフェート、2-メトキシ-4-N-フェニルフェニルジアゾニウム3-カルボキシ-4-ヒドロキシフェニルスルフェート、ジフェニルスルフォニルメタン、ジ

フェニルスルフォニルジアゾメタン、および、ピロガロールトリメシレート等が挙げられる。

【0091】なお、添加される光酸発生剤は、ベース樹脂全体に対して、0.001モル%～50モル%の範囲が好ましい。0.001モル%未満では、十分な量の酸が発生せず、パタン形成が不可能となるおそれがあり、一方、50モル%を越えると、解像度および感度が低下してしまうので好ましくない。前記光酸発生剤の含有量は、より好ましくは、ベース樹脂全体に対して0.01モル%～40モル%である。

【0092】また、本発明で用いられる感光性組成物は、(a)アルカリ可溶性樹脂、(b)溶解抑制剤、(c)光酸発生剤の3つの成分を含有するネガ型の化学増幅型レジストであってもよく、溶解抑制基を有する単量体を、樹脂成分の共重合組成として導入した場合であっても、さらに、溶解抑制剤を含有させても良い。

【0093】この溶解抑制剤は、前述の溶解抑制基と同様に、酸の存在下で分解する置換基または官能基を有し、かつ分解後の生成物がアルカリ溶液の作用によって、 $-(C=O)O-$ 、 $-OS(=O)_2-$ 、または $-O-$ を生じるものであれば、特に限定されない。

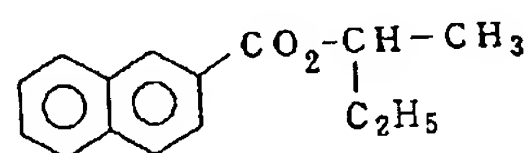
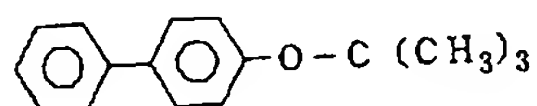
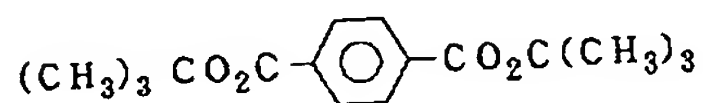
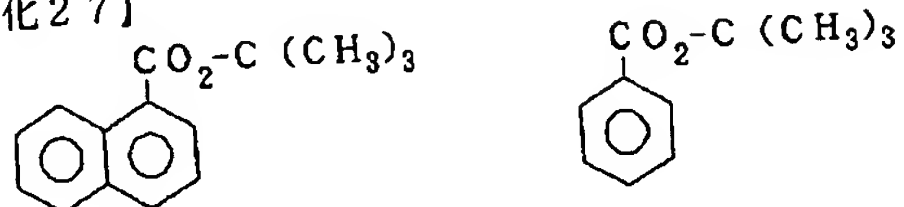
【0094】例えば、フェノール性化合物を t -ブトキシカルボニルエーテル、メチルエーテル、メトキシメチルエーテル、メチルチオメチルエーテル、 t -ブチルチオメチルエーテル、 t -ブトキシメチルエーテル、4-ペンテニロキシメチルエーテル、 t -ブチルジメチルシロキシメチルエーテル、セキシルジメチルシロキシメチルエーテル、2-メトキシエトキシメチルエーテル、2,2,2-トリクロロエトキシメチルエーテル、ビス-2'-クロロエトキシメチルエーテル、2'-トリメチルシリルエトキシメチルエーテル、2'-トリエチルシリルエトキシメチルエーテル、2'-トリイソプロピルシリルエトキシメチルエーテル、2'- t -ブチルジメチルシリルエトキシメチルエーテル、テトラヒドロピラニルエーテル、テトラヒドロチオピラニルエーテル、3-プロモテトラヒドロピラニルエーテル、1-メトキシシクロヘキシルエーテル、4-メトキシテトラヒドロピラニルエーテル、4-メトキシテトラヒドロチオピラニルエーテル、4-メトキシテトラヒドロチオピラニルエーテル-S、S-ジオキシド、1,4-ジオキサソ-2-イルエーテル、テトラヒドロフラニルエーテル、テトラヒドロチオフラニルエーテル、2,3,3a,4,5,6,7,7a-オクタヒドロ-7,8,8-トリメチル-4,7-メタノベンゾフラン-2-イルエーテル、1-エトキシエチルエーテル、1-2'-クロロエトキシエチルエーテル、1-メチル-1-メトキシエチルエーテル、2,2,2-トリクロロエチルエーテル、2-トリメチルシリルエチルエーテル、 t -ブチルエーテル、アリルエーテル、4,4',4''-トリス-4',5'-ジクロロフタルイミドフェニル-メチル

ルエーテル、4,4',4''-トリス-4',5'-ジプロモフタルイミドフェニル-メチルエーテル、4,4',4''-トリス-4',5'-ヨードフタルイミドフェニル-メチルエーテル、9-アンスリルエーテル、9-9'-フェニル-10'-オキソ-アンスリルエーテル(トリチロンエーテル)、1,3-ベンゾジチオラン-2-イルエーテル、ベンズイソチアゾリル-S、S-ジオキシドエーテル、トリメチルシリルエーテル、トリエチルシリルエーテル、トリイソプロピルシリルエーテル、ジメチルイソプロピルシリルエーテル、ジエチルイソプロピルシリルエーテル、ジメチルセキシルシリルエーテル、および、 t -ブチルジメチルシリルエーテルに変換した化合物が挙げられる。特に、フェノール性化合物を t -ブトキシカルボニル基、 t -ブトキシカルボニルメチル基、トリメチルシリル基、 t -ブチルジメチルシリル基、またはテトラヒドロピラニル基で保護した化合物が好ましい。あるいは、多価カルボン酸のイソプロピルエステル、エチルエステル、メチルエステル、メトキシメチルエステル、メチルチオメチルエステル、テトラヒドロピラニルエステル、テトラヒドロフラニルエステル、メトキシエトキシメチルエステル、2-トリメチルシリルエトキシメチルエステル、2,2,2-トリクロロエチルエステル、2-クロロエチルエステル、2-ブromoエチルエステル、2-ヨードエチルエステル、2-フルオロエチルエステル、 ω -クロロアルキルエステル、2-トリメチルシリルエチルエステル、2-メチルチオエチルエステル、1,3-ジチアニル-2-メチルエステル、 t -ブチルエステル、シクロペンチルエステル、シクロヘキシルエステル、アリルエステル、3-ブテン-1-イルエステル、4-トリメチルシリル-2-ブテン-1-イルエステル、9-アンスリルメチルエステル、2-9',10'-ジオキソ-アンスリルメチルエステル、1-ピレニルメチルエステル、2-トリフルオロメチル-6-クロミルメチルエステル、ピペロニルエステル、4-ピコリルエステル、トリメチルシリルエステル、トリエチルシリルエステル、 t -ブチルジメチルシリルエステル、イソプロピルジメチルシリルエステル、ジ- t -ブチルメチルシリルエステル、チオールエステル、オキサゾール、2-アルキル-1,3-オキサゾリン、4-アルキル-5-オキソ-1,3-オキサゾリン、5-アルキル-4-オキソ-1,3-ジオキサラン、オルトエステル、ペンタアミンコバルトコンプレックス、トリエチルスタニルエステル、トリ- n -ブチルスタニルエステル、N,N-ジメチルアミド、ピロリジンアミド、ピペリジンアミド、5,6-ジヒドロフェナンスリジンアミド、N-7-ニトロインドリルエステル、N-8-ニトロ-1,2,3,4-テトラヒドロキノリルアミド、ヒドラジド、N-フェニルヒドラジド、N,N'-ジイソプロピルヒドラジド、および、 t -ブチルエステルなどを使用してもよい。また、下記化27

～化39に示す化合物を使用することもできる。

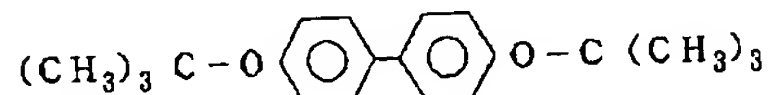
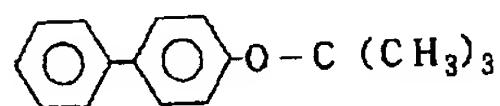
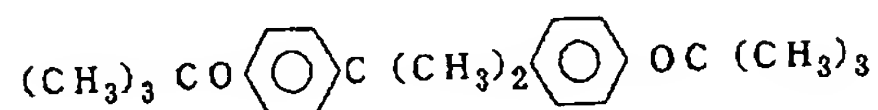
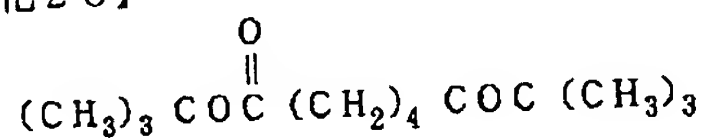
【0095】

【化27】



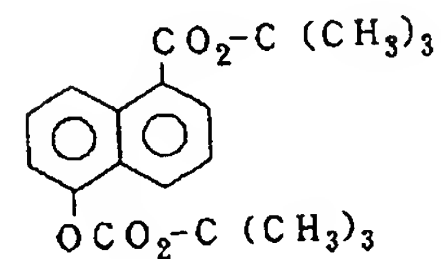
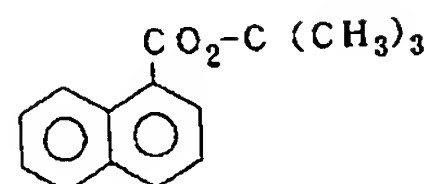
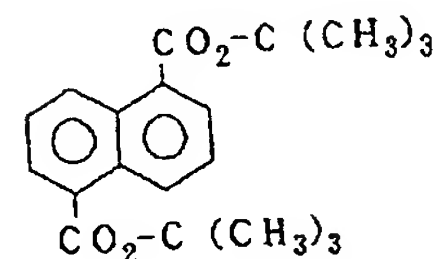
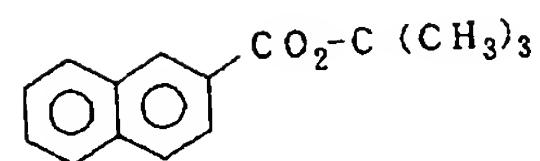
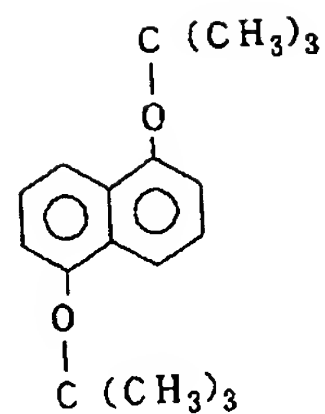
【0096】

【化28】



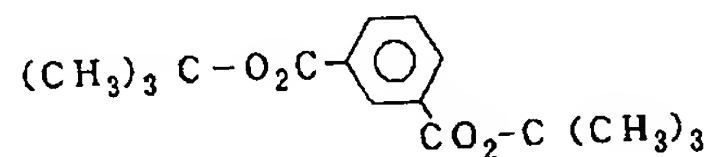
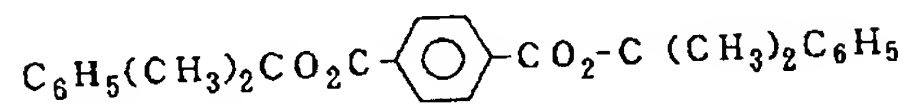
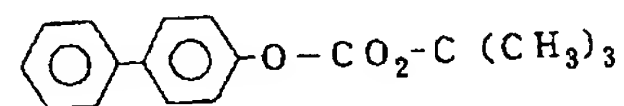
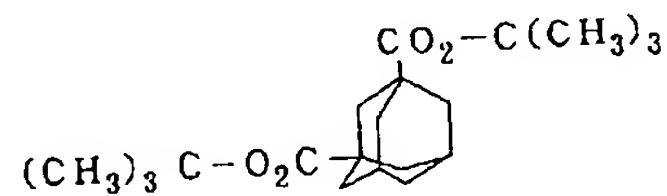
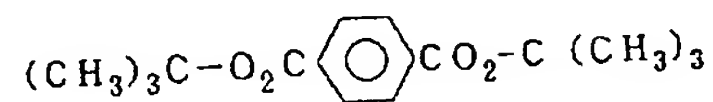
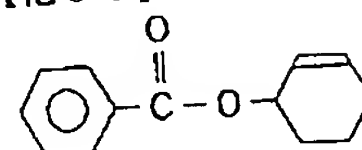
【0097】

【化29】



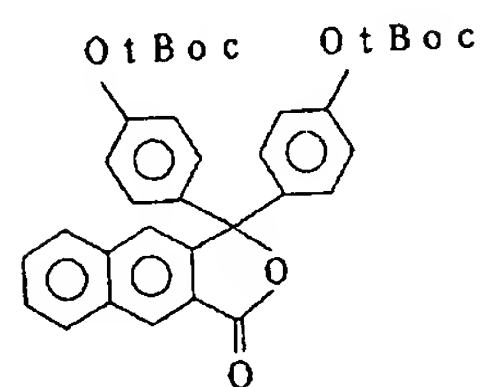
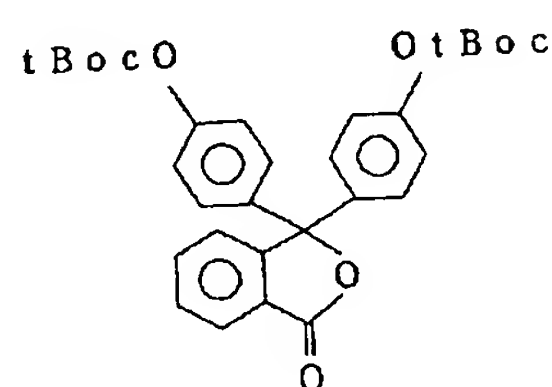
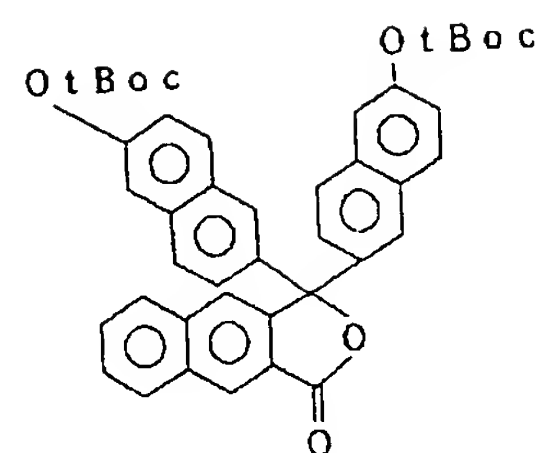
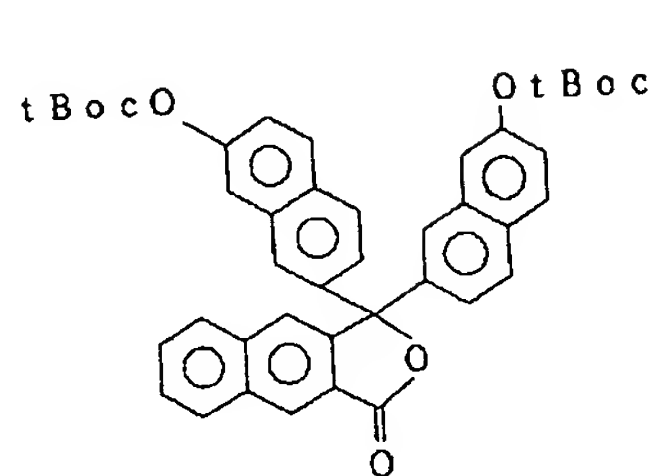
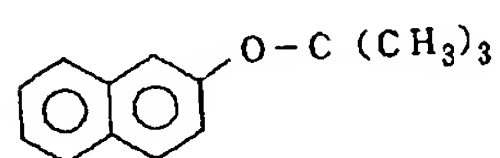
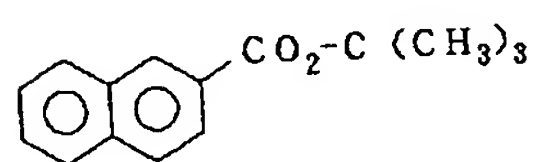
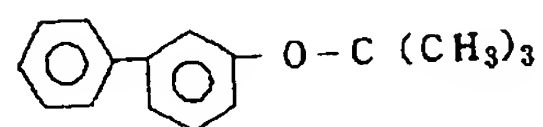
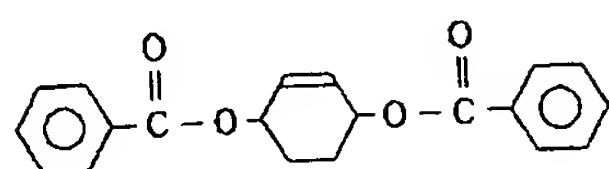
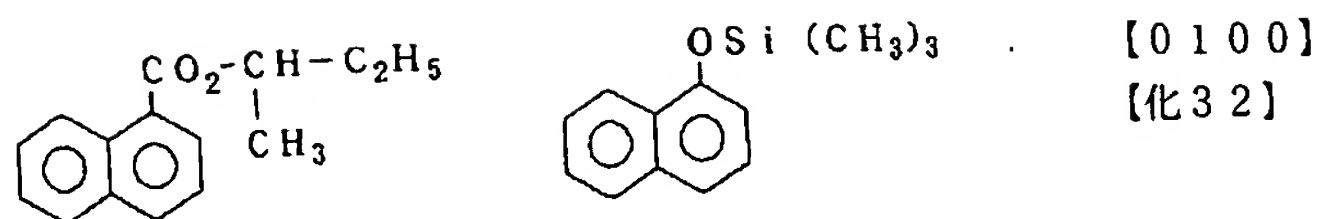
【0098】

【化30】

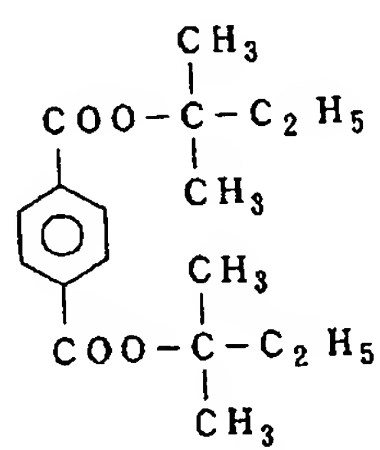


【0099】

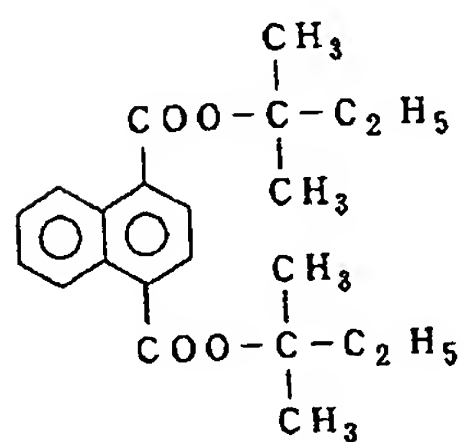
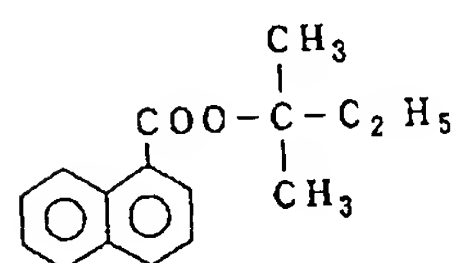
【化31】



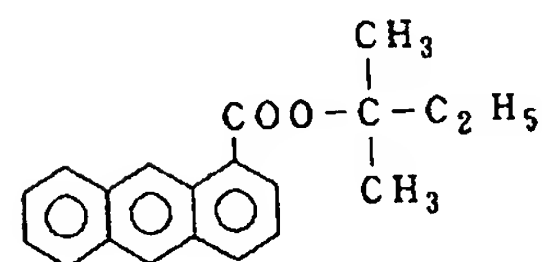
[0101]



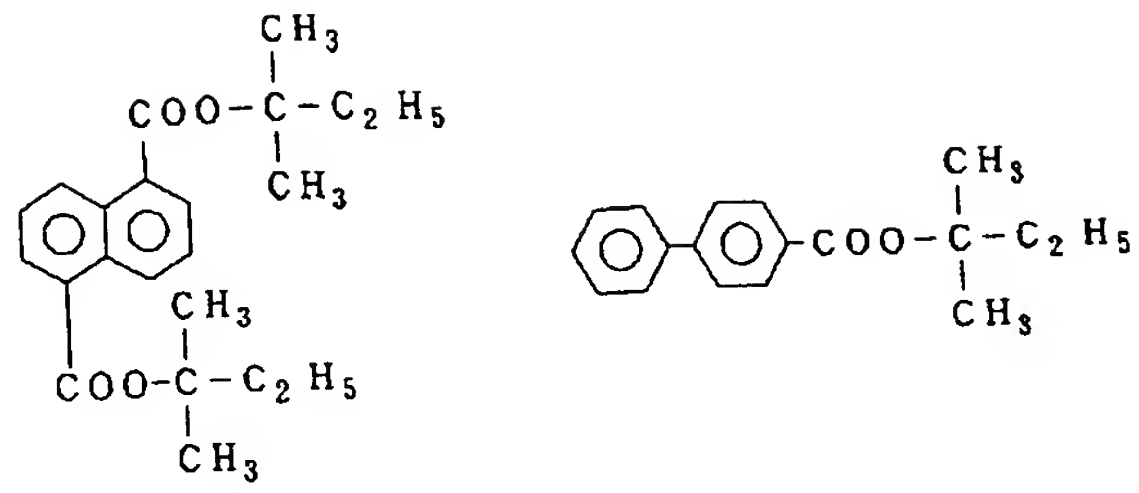
[化33]



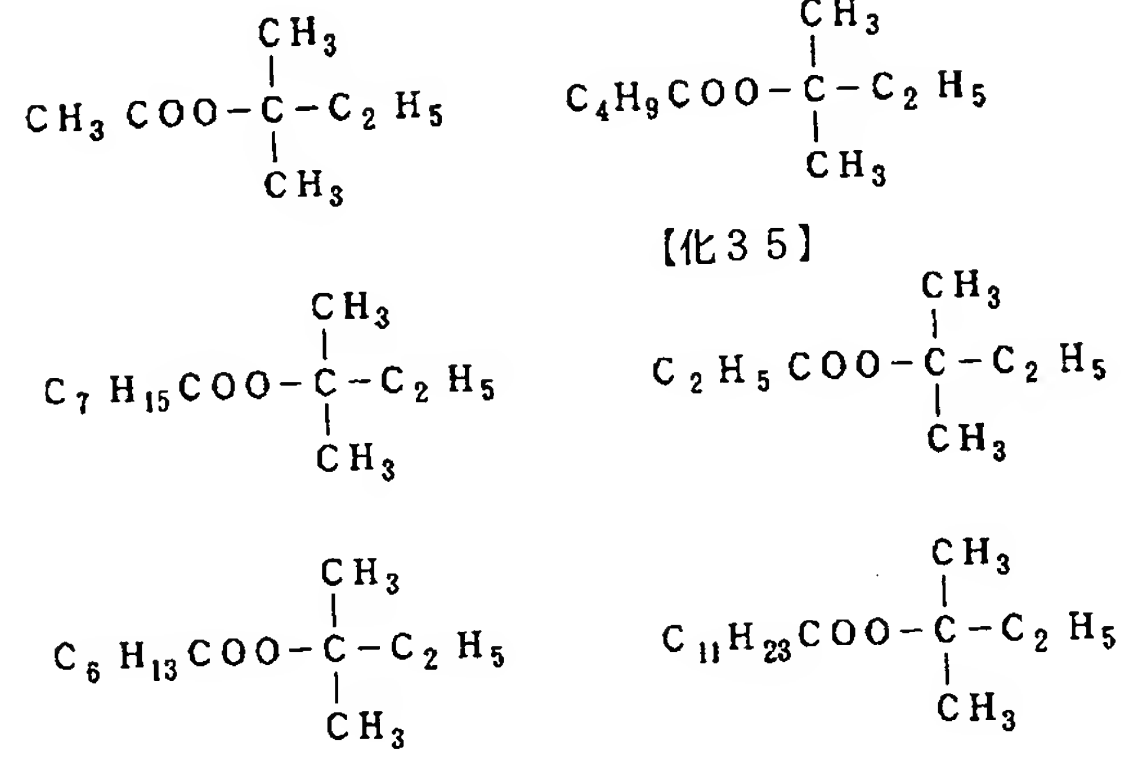
[0102]



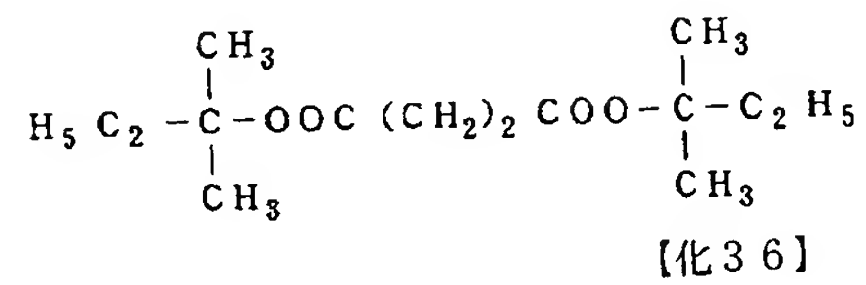
[化34]



【0103】

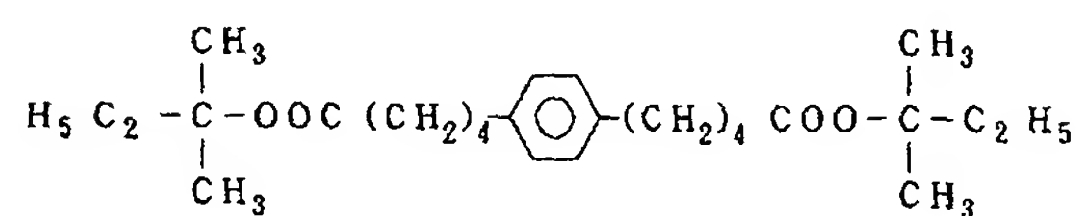
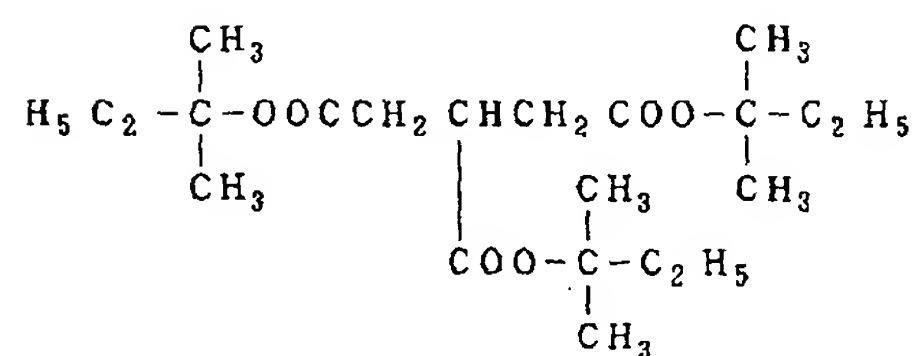
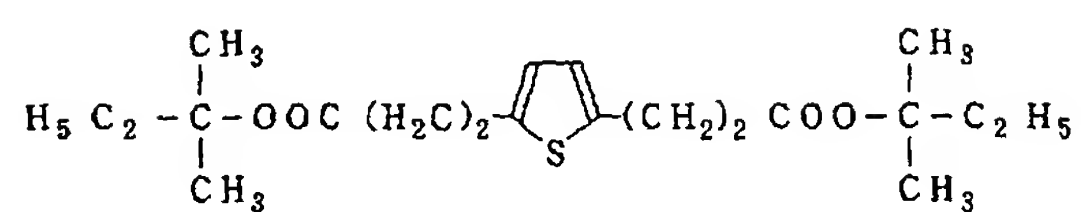
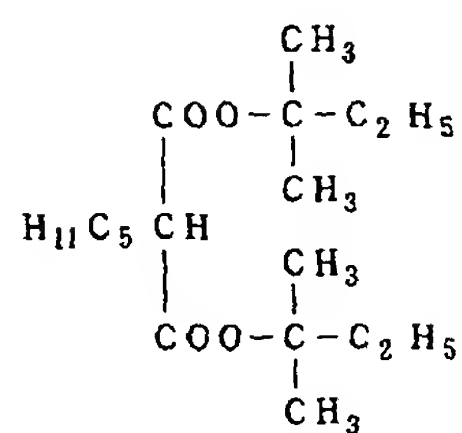
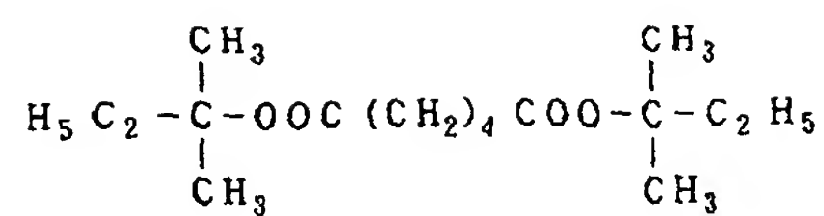


【0104】



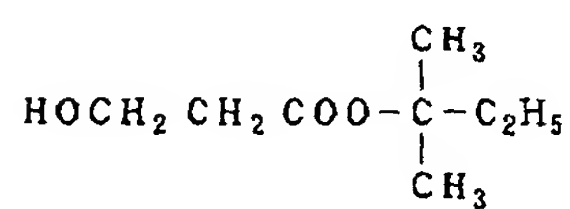
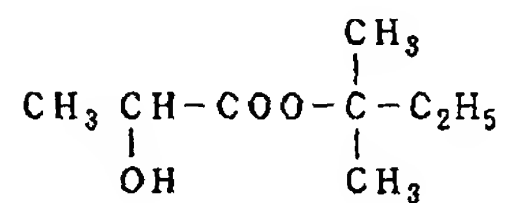
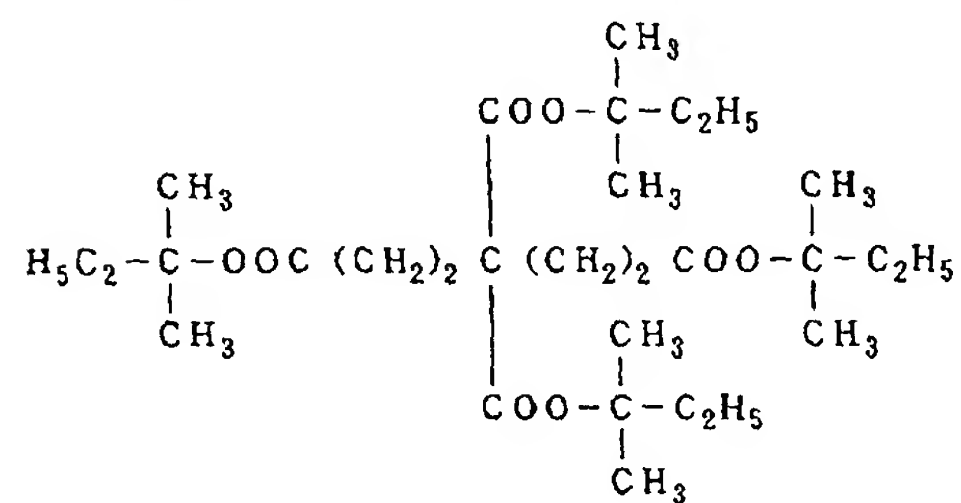
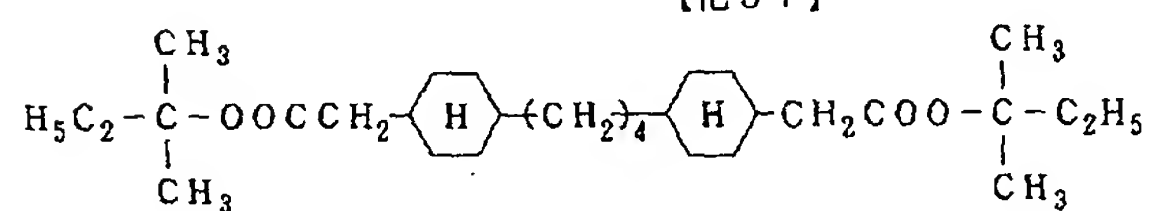
【化35】

【化36】



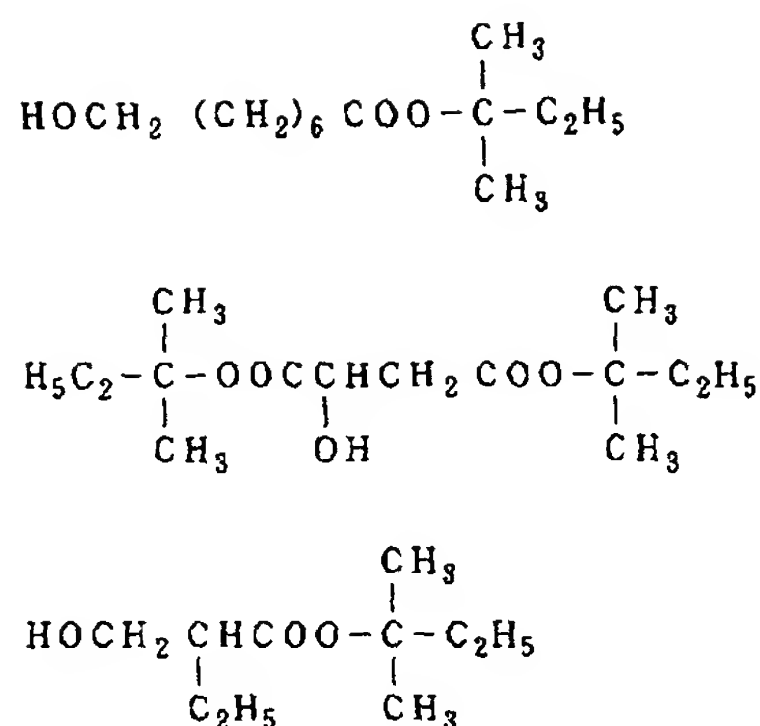
【0105】

【化37】



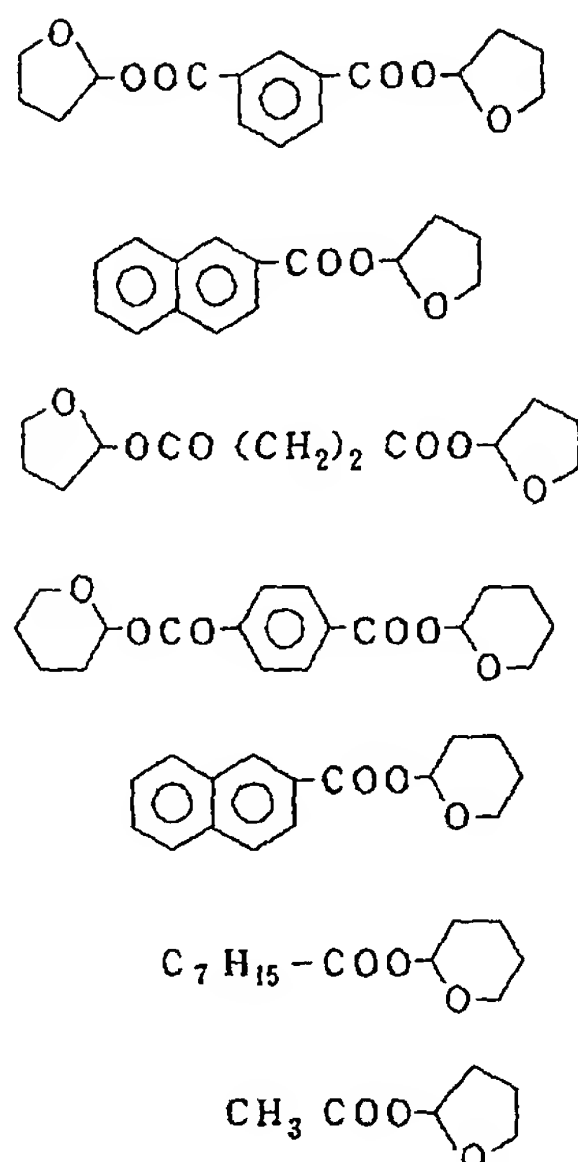
【0106】

【化38】



【0107】

【化39】

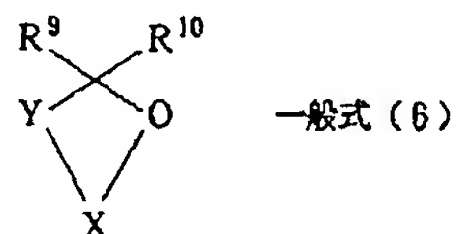


【0108】特に、ナフタレン骨格を構造に有するポリヒドロキシナフトールなどを t -ブトキシカルボニル基で保護した化合物は、193nmの透過性が高まるので望ましいものとなる。

【0109】また、下記化40に示す一般式(6)で表される化合物を使用することもできる。

【0110】

【化40】



一般式(6)

【0111】(上記一般式(6)中、 R^9 および R^{10} は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、

シリル基、または1価の有機基を示し、同一でも異なってもよい。また、 R^9 と R^{10} とは、互いに結合して環を形成していてもよい。Xは $>\text{C}=\text{O}$ または $-\text{SO}_2-$ を示す。Yは2価の有機基を示す。なお、 R^9 、 R^{10} またはYのいずれか1つ以上は、酸により分解する置換基または官能基を有する。)

前記一般式(6)で表される化合物において、 R^9 または R^{10} として導入される1価の有機基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 s -ブチル、 t -ブチルなどのアルキル基、シクロヘキシル、ピペリジル、ピラニンなどの置換または非置換の脂環式基もしくはヘテロ環式基を挙げることができる。

【0112】また、2価の置換基Yとしては、例えば、エチレン、プロピレン、および、ブチレン等の不飽和脂肪族基；シクロヘキサン、ピラジン、ピラン、およびモルホランなどの置換または非置換の脂環式基もしくはヘテロ環式基などを挙げることができる。

【0113】なお、酸の存在下で分解する置換基、官能基を有し、かつ、分解後の生成物がアルカリ溶液の作用によって、 $-(\text{C}=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{OS}(=\text{O})_2-$ 、または $-\text{O}-$ を生じる化合物を更に含有する場合には、ベース樹脂に対して、1~60モル%の範囲が好ましい。この範囲を逸脱すると、塗布性に問題が生じるおそれがある。この場合、用いるベース樹脂成分に、酸により分解する基が含まれていなくてもよい。

【0114】また、本発明で用いられる樹脂成分において、側鎖にビニル基、あるいは、アリル基、エポキシ基を有するアクリル系化合物、およびエステル側鎖の炭素数が4以上のアクリル系化合物が共重合組成の場合には、形成されたレジスト膜に対しパターン露光、シリル化、およびドライ現像を施すことによって、ポジ型レジストとして好ましく使用することができる。なお、アクリル系化合物は前述の一般式(2)で表される。

【0115】この場合には、一般式(1)で表される構造を含む、ビニル系または一般式(2)で表されるアクリル系化合物と、メタクリル酸またはアクリル酸等のアルカリ可溶性の一般式(2)で表されるアクリル系またはビニル系化合物との共重合体に、光酸発生剤および光架橋剤を配合して感光性組成物を調製することができる。

【0116】光酸発生剤としては、ネガ型の場合に列挙したもの他に、ハロゲン化アルキル置換されたトリアジン、ナフチリジン化合物などを使用することができる。さらに、下記表3および化41に示す化合物を使用してもよい。

【0117】

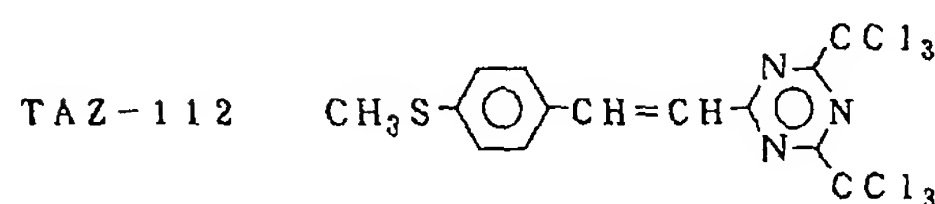
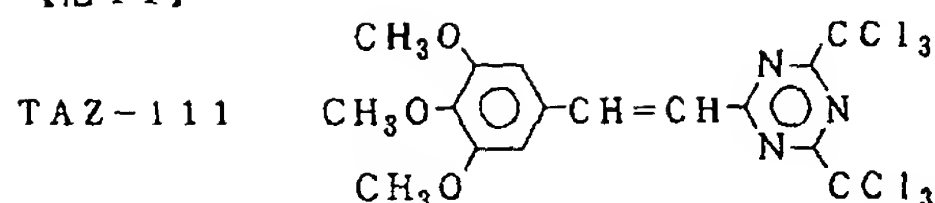
【表3】

表 3

みどり化学製	TAZ-101	CAS. NO. (6542-67-2)
	TAZ-102	24502-22-1
	TAZ-103	3712-60-5
	TAZ-104	3584-23-4
	TAZ-105	117482-75-4
	TAZ-106	69432-40-2
	TAZ-110	42573-57-9
	TAZ-113	42880-07-9
	TAZ-114	42880-08-0
	TAZ-118	151052-45-8
	TAZ-119	139545-38-3
	TAZ-120	42880-12-6
	TAZ-115	42880-09-1
	TAZ-116	42880-03-5

【0118】

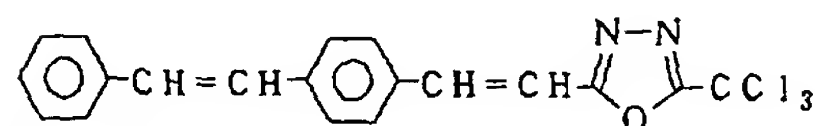
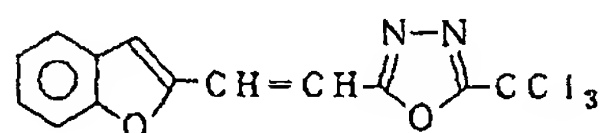
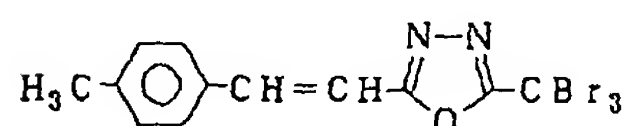
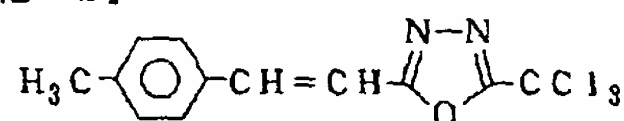
【化41】



【0119】また、下記化42に示すトリハロメチル基で置換されたオキサジアゾール誘導体、および下記化43に示すトリハロメチル基で置換されたs-トリアジン誘導体を使用することもできる。

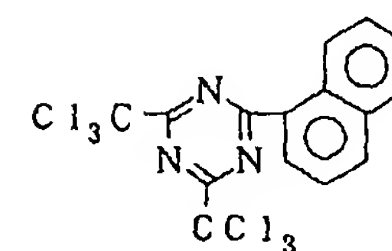
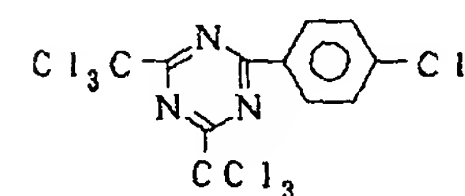
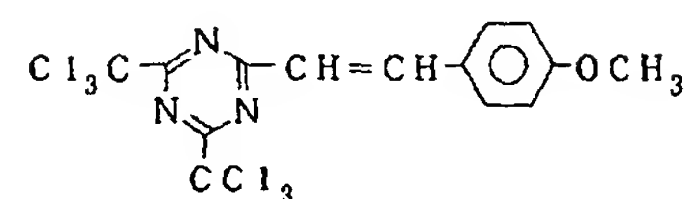
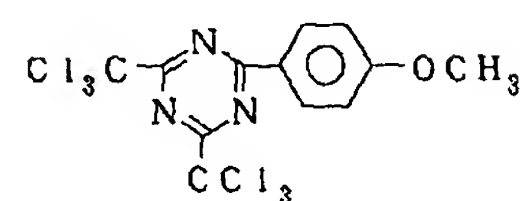
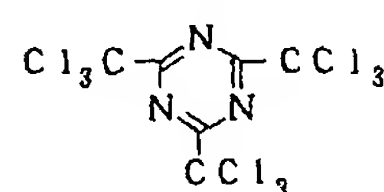
【0120】

【化42】



【0121】

【化43】



【0122】光架橋剤としては、例えば、エポキシ基を側鎖に有するビニル、一般式(2)で表されるアクリル系重合体；メチロール置換されたトリアジン、ナフチリジン化合物のようなメラミン系化合物などを使用することができる。

【0123】本発明で用いられるシリル化用の化学増幅型レジストの樹脂成分として配合される共重合体は、次の条件を満たすことが好ましい。すなわち、比重が10以下であり、かつ、平均分子量が500～500,000である。感光性組成物の樹脂成分の比重が10を越えると、シリル化剤の入り込むサイトが小さすぎてレジスト層内に入り込むことが困難となり、シリル化の進行が抑制されるおそれがある。

【0124】また、余りに高分子のポリマの場合には、

これを含むレジスト組成物に電子放射線を照射した際に、その照射及び、照射後のベーキングによって架橋反応が促進されてしまい、シリル化の選択性が低下してレジストの像質が劣化するおそれがある。

【0125】次に、ネガ型の化学増幅型レジストを例に挙げて、本発明で用いられる感光性組成物の調製例、およびこれを用いたパターン形成方法を説明する。

【0126】この場合には、前記ポリマーと、必要に応じて酸により分解する化合物と、化学放射線の照射により酸を発生する化合物とを有機溶媒に溶解し、濾過することによって調製することができる。

【0127】なお、従来レジストとして用いる場合には、前記ポリマーと光架橋剤または光主鎖切断材とを溶媒に溶解し、濾過することによって調製することができる。かかる有機溶媒としては、例えば、シクロヘキサノン、アセトン、メチルエチルケトン、またはメチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒；メチルセロソルブ、2-エトキシエチルアセテート、2-メトキシエチルアセテート、2-プロピロキシエチルアセテート、または、2-ブトキシエチルアセテートなどのセロソルブ系溶媒；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのグリコール系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、または、酢酸イソアミルなどのエステル系溶媒； γ -ブチロラクトンなどのラクトン系溶媒；ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリクトリアミドジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどの含窒素系溶媒を挙げることができる。これらの溶媒は、単独で使用しても、混合溶媒として使用してもよい。さらに、これらにキシレン、トルエンなどの芳香族溶媒、または、イソプロピルアルコール、エチルアルコール、メチルアルコール、ブチルアルコール、n-ブチルアルコール、s-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、イソブチルアルコールなどの脂肪族アルコールを適量含んでもよい。

【0128】なお、前述の3成分の他に、必要に応じて塗膜改質剤としての界面活性剤；エポキシ樹脂；ポリメチルメタクリレート、プロピレンオキシド-エチレンオキシド共重合体、ポリスチレンなどの他のポリマー；または反射防止剤としての染料を配合してもよい。

【0129】上述のようにして調製された感光性組成物の溶液は、回転塗布法やディッピング法により基板上に塗布した後、約150℃以下、好ましくは70～120℃で乾燥して、上記組成物を主成分として含む感光性の樹脂層（レジスト膜）を形成する。ここで用いる基板としては、例えば、シリコンウェハ、表面に各種の絶縁膜や電極、配線が形成された段差を有するシリコンウェハ、ブランクマスク、GaAs、AlGaAsなどのIII-V族化合物半導体ウェハなどを挙げることができる。

【0130】次いで、前記レジスト膜にパターン露光、

すなわち、所定のマスクを介して化学放射線の照射を行なう。このパターン露光に用いられる化学放射線としては、短波長の紫外線、電子ビーム、X線、低圧水銀ランプ光、KrFやArFのエキシマレーザー光、シンクロトロンオービタルディエーション光、 γ 線、イオンビームなどを用いることができるが、ArFエキシマレーザーを光源として用いたパターン露光に対して、本発明のパターン形成方法は特に効果を発揮する。

【0131】続いて、露光後のレジスト膜を熱板、オープン等を用いて、または赤外線照射等によって130～150℃の温度において、1～30分間で加熱処理することによりベーキングしつつ、レジスト膜に対して対してシリル化を施す。ここで用いられるシリル化剤は、クロロシラン類、シラザン類およびアミノシラン類から選択されることが好ましい。

【0132】クロロシランとしては、例えば、トリメチルクロロシラン、ジメチルクロロシラン、メチルクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、メチルビニルクロロシラン、メチルクロロジシラン、メチルジフェニルクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、メチルフェニルジクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、およびクロロメチルジメチルクロロシランなどが挙げられ、シラザンとしては、例えば、ヘキサメチルジシラザン、テトラメチルジシラザン、ヘキサメチルシクロトリシラザン、サイクリックシラザン混合物、N,N-ビストリメチルシリルアセトアミド、N,N-ビストリメチルシリルトリフロアセトアミド、ジメチルトリメチルシリルアミン、ジエチルトリメチルシリルアミン、およびトリメチルシリルイミダゾールなどが挙げられる。

【0133】アミノシランとしては、ジメチルアミノジメチルシラン、ジエチルアミノジメチルシラン、ジメチルアミノトリメチルシラン、ジエチルアミノトリメチルシラン、ビスジメチルアミノメチルシラン、およびビスジメチルアミノジメチルシランなどが挙げられる。

【0134】シリル化に当たっては、チャンバー内をこのようなシリル化剤の蒸気で満たし、レジスト膜が形成された基板等に直接接触させる。なお、雰囲気中のシリル化剤の濃度は、分圧10～500torr程度とすることが好ましい。分圧10torr未満であると、十分にシリル化を行なうことが困難となり、一方分圧500torrを越えると、未露光部と露光部との選択性を失うおそれがある。

【0135】上述のような条件で処理することによって、レジスト膜の露光部において選択的にシリル化が進行し、未露光部とのシリコン濃度の差が生じる。なお、露光部と未露光部とのシリコン濃度の差は、未露光部の濃度を1としたときに露光部の濃度が、少なくとも1.2以上であることが好ましい。1.2未満の場合には、レジスト膜の露光部と未露光部との間に十分なエッチン

グレート差が得られないおそれがある。

【0136】次いで、シリル化処理を施した基板等をプラズマエッチング装置の真空容器内に配置し、酸素プラズマによるドライエッチングを行なう。なお、エッチングの際は、例えば、真空容器内の圧力は5～500mtorr程度とし、0.05～20Wcm⁻²の電力密度で高周波電力を印加しつつ、20～300sccm程度で酸素を供給して酸素プラズマを発生させる。なお、酸素に5%程度の二酸化炭素もしくは二酸化硫黄を加えると異方性が上がるなどの効果が得られる。

【0137】前述のシリル化工程を経たことにより、レジスト膜の露光部にシリコンが含有されたので、このレジスト膜に酸素プラズマ処理を施すと、この領域の表面ではシリコンと酸素が反応してシリコン酸化物の被膜が優先的に形成される。一方、未露光部では、シリル化の進行が抑えられているので、このような酸化物被膜は形成されない。したがって、露光部は酸素プラズマによってほとんどエッチングされず、シリコン濃度の低い未露光部が選択的に除去されて微細パターンが形成される。

【0138】本発明で用いられる脂肪族化合物、特にテルペノイド骨格を有する化合物や脂環式骨格を有する化合物は、芳香環を有しないにも拘らず優れたドライエッチング耐性を示すことが本発明者らの研究により判明している。ドライエッチング耐性が高いうえに芳香環を有しないので、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光などの短波長領域における吸収が少なく、透明性に優れている。

【0139】さらに、テルペンは天然に存在し、香料原料、食料品、および医薬品などにも使用される安全性の高い化合物である。したがって、テルペノイド骨格を有する化合物をポリマとして使用した場合には、分解後の化合物がテルペンとなるために、安全性に優れた感光性材料が得られる。

【0140】これらの化合物を用いて形成されたレジストパターンは、線幅のばらつきが極めて小さく、レジストパターンの変形やレジストのアローも全く生じない。これは、露光後のレジスト膜が、従来よりも低い温度かつ短時間でシリル化が可能であることに起因するものである。本発明で用いられる感光性組成物は、脂肪族化合物、特にテルペノイド骨格または脂環式骨格を含む成分を含有する感光性組成物であり、この組成物はノボラック系の樹脂と比較して比重が小さいのでシリル基が容易に取り込まれる。これに対し、従来のノボラック系樹脂は、立体構造が大変複雑であり、ベンゼン環のπスタッキングの効果からも、反応部であるOH基が覆い隠されてシリル化反応が妨げられていたものと考えられる。したがって、このようなレジストの分子構造に含まれるOH基に直接シリル基を導入する際には、立体障害のために反応性が乏しく、高温に加熱することによって反応を促進する必要があった。

【0141】上述のように本発明では、特定の感光性組成物を用いているので、パターン露光後のレジスト膜に対しては低い温度、かつ短時間でシリル化を行なうことができる。その結果、パターンの流れ等の発生を抑制することができ、所望の領域のみのシリコン濃度を優先的に高めることが可能となった。

【0142】こうして高い選択性でシリル化されたレジスト膜を酸素プラズマエッチングに曝すことにより、シリコン濃度の低い領域を選択的に除去して、極めて高い精度で線幅のばらつきの少ないレジストパターンを形成することができる。

【0143】なお、ドライ現像後に基板をエッチングする際に、基板とシリル化された層とのエッチングのコントラストがあまりよくない場合には、シリル化された層の下レジストはドライエッチング耐性が高い方がよい。したがって、ドライエッチング耐性の高い脂肪族化合物、特にテルペノイド骨格や脂環式骨格を有する化合物を用いることが好ましい。

【0144】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例にかかるレジストマスクのパターン形成方法について説明する。なお、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【0145】（実施例1）まず、メンチルメタクリレートとグリシジルメタクリレートとの50：50共重合体をシクロヘキサノン溶液（濃度10wt%）とし、この溶液をシリコンウェハ上にスピコートにより塗布した。なお、ここで用いた共重合体の分子量は約20,000であり、ノボラック樹脂に対する相対比重は、0.5程度であった。さらに100℃で1分間の加熱処理を行うことによりレジスト膜を形成した。このレジスト膜に対し、ArFエキシマレーザー光を50mJ/cm²の照射量で照射して露光を施し、さらに、シリル化剤としてのヘキサメチルジシラザンを露光後のレジスト膜に直接接触させて、シリル化を行なって、その温度および時間を調べた。

【0146】（比較例1）共重合体を分子量5,000のノボラック樹脂に変更する以外は実施例1と同様にしてシクロヘキサノン溶液を得、同様の工程によりシリル化を行なって、その温度および時間を調べた。

【0147】実施例1および比較例1についてのシリル化温度および時間を、下記表4にまとめる。

【0148】

【表4】

	シリル化温度	シリル化時間
実施例1	70℃	5min
比較例1	100℃	30min

【0149】なお、ここで、シリル化とは、レジスト膜中のシリコン濃度が3%以上となったことを表わす。表4に示されるように、実施例1のパターン形成方法で用いられる感光性組成物は、ノボラック樹脂を含有するレジストよりも低温でシリル化することができ、しかも、その時間も著しく短いことがわかる。

【0150】（実施例2）まず、メンチルメタクリレートとアリルメタクリレートとの50：50共重合体を、10wt%のシクロヘキサノン溶液としてウェハ上に0.6μm厚に塗布し、ホットプレート上で90℃、90秒間ベーキングを行なってレジスト膜を形成した。

【0151】次に、縮小投影型露光装置などを使用して、光源としてのArFエキシマレーザからICパターンを50～500mJ/cm²で露光した後、ホットプレートで約50～75℃の温度において1～30分間ベーキングしつつ、シリル化剤であるヘキサメチルジシラザンの蒸気をレジスト膜の表面に接触させた。

【0152】上記のウェハをプラズマエッチング装置の真空容器内に配置し、酸素を60sccm供給して真空容器内の圧力を30mtorrに保持して、高周波電力

を電力密度が1.57W/cm²になるように印加して酸素をプラズマ化した。こうして発生した酸素プラズマをレジスト膜に接触させて、未露光領域のシリル化されていないレジスト膜を除去し、レジストマスクを形成した。

【0153】その結果、0.12μmのポジ型パターンを形成することができた。

【0154】なお、アルカリ溶液としては、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシドの他にコリン、ソディウムハイドロオキシド、およびポタシウムハイドロオキシドを使用することができる。

【0155】（実施例3～12）種々の共重合体を用い、それぞれに光酸発生剤としてのトリフェニルスルホニウムトリフレート1wt%を配合してシクロヘキサノン溶液とし、実施例3～12で用いる感光性組成物を調製した。用いた共重合体の組成、分子量および比重を下記表5にまとめる。

【0156】

【表5】

実施例	ポリマー組成	分子量	比 重
3	メンチルメタクリレート：グリシジルメタクリレート＝1：1	15,000	0.65
4	メンチルメタクリレート：アリルメタクリレート＝1：1	15,000	0.66
5	メンチルメタクリレート：グリシジルメタクリレート＝1：1	20,000	0.65
6	メンチルメタクリレート：アリルメタクリレート＝1：1	20,000	0.64
7	シクロヘキシルメタクリレート：アリルメタクリレート＝1：1	15,000	0.68
8	シクロヘキシルメタクリレート：グリシジルメタクリレート＝1：1	15,000	0.62
9	アブマンチルメタクリレート：グリシジルメタクリレート＝1：1	10,000	0.61
10	イソボルニルメタクリレート：グリシジルメタクリレート＝1：1	10,000	0.70
11	アブマンチルメタクリレート：アリルメタクリレート＝1：1	10,000	0.71
12	イソボルニルメタクリレート：アリルメタクリレート＝1：1	10,000	0.70

【0157】各感光性組成物を、ウェハ上にスピンコートにより0.6μmの厚さに塗布し、ホットプレート上で90℃90秒間のプリバークを行なってレジスト膜を形成した。

【0158】次に、光源としてArFエキシマレーザを用い、所定のマスクを介して50mJ/cm²でレジスト膜に対してパターン露光を施した後、レジスト膜を70℃に加熱しつつ、分圧40～200torrのヘキサメチルジシラザンの蒸気で5分間処理した。このウェハをプラズマ発生装置に収容し、酸素圧100mtorr、パワー密度0.1W/cm²で酸素プラズマエッチングを行ったところ未露光部と露光部とのエッチング速度比は10以上であり、線幅0.15μmの良好なネガパターンを形成することができた。

【0159】さらに実施例1と同様にしてシリル化の温度および時間を評価し、得られた結果を下記表6にまとめる。

【0160】

【表6】

実施例	シリル化温度	シリル化時間
3	60℃	5min
4	60℃	5min
5	60℃	5min
6	60℃	5min
7	55℃	5min
8	50℃	5min
9	75℃	15min
10	75℃	15min
11	75℃	10min
12	75℃	10min

【0161】このように、実施例3～12の方法によれば、最高でも75℃15分間の処理により、高い選択性をもってレジスト膜のシリル化を行なうことができ、特に、シクロヘキシルメタクリレートとグリシジルメタクリレートとの1：1共重合体を用いた場合（実施例8）には、50℃で5分間の処理によりシリル化が可能である。

【0162】（比較例2）共重合体をノボラック樹脂に

変更する以外は、上述の実施例3～12と同様にしてパターン形成を試みたが、容易にシリル化できなかった。

【0163】（実施例13～22）種々の共重合体を用い、それぞれに光酸発生剤としてのトリフェニルスルフォニウムトリフレートを1wt%、および光架橋剤としてのナフトキノンジアジド5wt%を配合してシクロヘ

キサノン溶液とし、実施例13～22で用いる感光性組成物を調製した。用いた共重合体の組成、分子量および比重を下記表7にまとめる。

【0164】

【表7】

実施例	ポリマー組成	分子量	比重
13	メチルアクリレート： α -クロロメチルアクリレート=1：1	15,000	0.64
14	メチルアクリレート： α -クロロメチルアクリレート=1：1	15,000	0.68
15	メチルメタクリレート：トリフルオロメチルメタクリレート=1：1	20,000	0.61
16	メチルメタクリレート：トリフルオロメチルアクリレート=1：1	20,000	0.58
17	シクロヘキシルアクリレート： α -クロロメチルアクリレート=1：1	15,000	0.70
18	シクロヘキシルアクリレート：トリフルオロメチルメタクリレート=1：1	15,000	0.69
19	アジマンチルメタクリレート： α -クロロメチルアクリレート=1：1	10,000	0.72
20	イソボルニルメタクリレート：トリフルオロメチルメタクリレート=1：1	10,000	0.71
21	アジマンチルアクリレート：トリフルオロメチルメタクリレート=1：1	10,000	0.69
22	イソボルニルアクリレート： α -クロロメチルアクリレート=1：1	10,000	0.70

【0165】各感光性組成物を、ウェハ上にスピンコートにより0.6 μ mの厚さに塗布し、ホットプレート上で90℃90秒間のプリバークを行なってレジスト膜を形成した。

【0166】次に、光源としてArFエキシマレーザーを用い、所定のマスクを介して180mJ/cm²でレジスト膜に対してパターン露光を施した後、レジスト膜を60℃に加熱しつつ、分圧40～200torrのヘキサメチルジシラザンの蒸気で5分間処理した。このウェハをプラズマ発生装置内に収容し、酸素圧100mtorr、パワー温度0.1W/cm²で酸素プラズマエッチングを行ったところ未露光部と露光部とのエッチング速度比は10以上であり、線幅0.15 μ mの良好なポジパターンを形成することができた。

【0167】さらに実施例1と同様にしてシリル化の温度および時間を評価し、得られた結果を下記表8にまとめる。

【0168】

【表8】

実施例	シリル化温度	シリル化時間
13	60℃	5min
14	60℃	5min
15	60℃	5min
16	60℃	5min
17	55℃	5min
18	50℃	5min
19	75℃	15min
20	75℃	15min
21	75℃	10min
22	75℃	10min

【0169】このように、実施例13～22の方法によれば、最高でも75℃15分間の処理により、高い選択性をもってレジスト膜のシリル化を行なうことができ、特に、シクロヘキシルアクリレートとトリフルオロメチルメタクリレートとの1：1共重合体を用いた場合（実施例18）には、50℃で5分間の処理によりシリル化が可能である。

【0170】（比較例3）共重合体をノボラック樹脂に変更する以外は、上述の実施例13～22と同様にしてパターン形成を試みたが、容易にシリル化できなかった。

【0171】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、線幅のばらつきが少ない微細パターンを、高解像度で精度よく形成し得るレジストパターン形成方法が提供される。しかも本発明の方法においては、ドライ現像によりパターンが形成されるので、半導体製造プロセスの全ドライ化の実現につながるとともに、半導体集積回路の高集積化に有効であり、その工業的価値は絶大である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6	識別記号	庁内整理番号	F I H 0 1 L 21/30	技術表示箇所 5 6 8
-----------------	------	--------	----------------------	-----------------

(72) 発明者 中瀬 真
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株
式会社東芝研究開発センター内